

Carlos Alonso Moreno

**DESARROLLO E INNOVACIÓN DE
CATALIZADORES METALOCENO.
POLIMERIZACIÓN DE α -OLEFINAS**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
84-8427-431-4



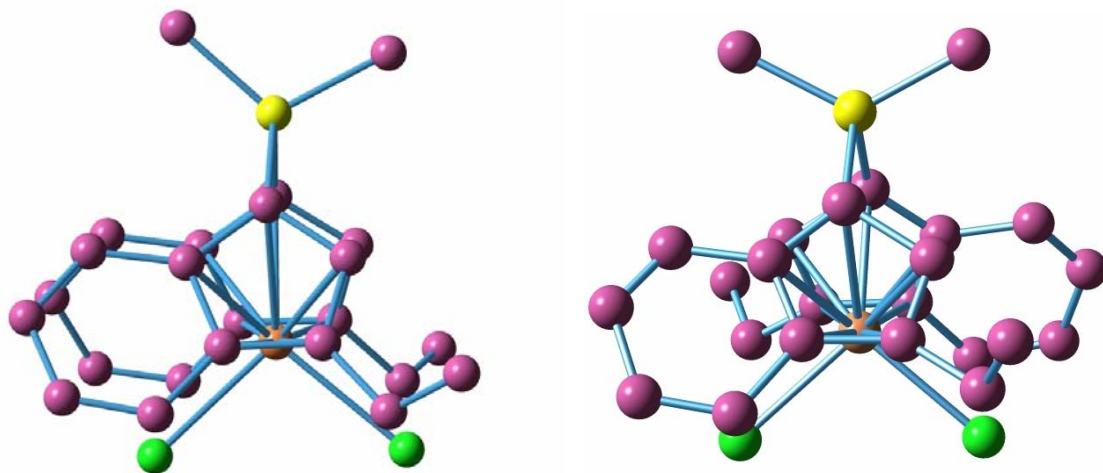
Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2006



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE CIUDAD REAL
Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica

DESARROLLO E INNOVACIÓN DE CATALIZADORES METALOCENO. POLIMERIZACIÓN DE α -OLEFINAS



CARLOS ALONSO MORENO
Ciudad Real, Enero 2005

Agradecimientos

Fue en mi último año como estudiante de Química, cuando el Profesor Antonio Otero me llamó a su despacho para interesarse por mi posible futuro como químico organometálico. Fue entonces cuando me propuso formar parte de un proyecto que iba a comenzar, en colaboración con REPSOL-YPF, para el diseño y la síntesis de nuevos catalizadores metaloceno. Por ello, deseo expresar, en primer lugar, mi más sincero agradecimiento al Profesor Antonio Otero por confiar ciegamente en mí, por toda su ayuda, y por todos sus consejos. También quiero expresar mi gratitud al Profesor Antonio Antiñolo, porque, desde el comienzo, siempre ha estado dispuesto a ayudarme cuando así lo he necesitado.

Este ambicioso proyecto en el que se sumergió el Área de Química Inorgánica junto con REPSOL-YPF, ha estado supervisado, en todo momento, por el Doctor José Sancho. Hay que reconocer que es muy complicado el diseño de metalocenos, pero es aún más difícil el diseño de metalocenos que posean una aplicación industrial. Sin embargo, el Doctor José Sancho ha demostrado tener estos conocimientos en sus manos, y ha sabido guiarnos hacia la obtención de metalocenos de gran interés. Quiero expresarle mi agradecimiento, por esto, y por todo lo que ha tenido que luchar para que la patente estuviera depositada antes de la lectura de esta memoria. También quiero agradecer a Encarna Sanz su inestimable ayuda, y el esfuerzo realizado para la obtención de la patente.

Mis primeros pasos en el laboratorio los di de la mano de la Doctora Elena Villaseñor, aprendiendo todo lo que pude sobre catalizadores soportados, siempre le agradeceré la paciencia que tuvo conmigo. Poco después, pasé a estar bajo la tutela del Doctor Sanjiv Prashar durante los primeros años del proyecto REPSOL. Él me enseñó mucha química, disciplina en el laboratorio, y a reforzar mi optimismo. Siempre le estaré agradecido por su constante apoyo antes, ahora, y seguro que el día de mañana. Esta primera fase del proyecto la pase junto a mi amigo Santi, lo pasamos bien y nos ayudamos mutuamente, por ello le tengo que estar muy agradecido.

El Doctor Sanjiv Prashar se marchó a Móstoles y la dirección del proyecto pasó a manos del Doctor Fernando Carrillo. Bajo su dirección llevo, aproximadamente, 3 años. Durante este tiempo he trabajado mucho y, permanentemente, ha estado dispuesto a ayudarme en, absolutamente, todo lo que he necesitado. Tengo que agradecerle muchas cosas, entre ellas su excelente dirección, su constante apoyo, sus genialidades, y todos los conocimientos que ha conseguido transmitirme.

Aunque sé que lo saben muy bien, quiero agradecerles a los dos Pedros: Aragón y Carrión, a Agustín Lara, a Santiago, y a Rosa, su amistad, que para mí tienen un infinito valor. Estoy muy convencido de que los cimientos de nuestra amistad son muy sólidos y que perdurarán para siempre.

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud al resto de profesores del Área: Juan Fernández, Blanca, Félix, Rafa, Mabel y Ana que siempre ponen un poco de cordura en el laboratorio. También quiero agradecer a todos mis compañeros, que han estado o están conmigo en el laboratorio, su paciencia para aguantar mi excesivo buen humor: Mari Carmen, Belén, Pichín, Fúnez, LuisFer, Agustín Caballero, Ana Beteta, Ana López, Pilar, Esperanza, María, Teresa, Iván, Emilia, Ana Isabel, Marga, Rebeca, Bea, Isa, Laura, Sonia, Noelia, Paco, Pili, Cubati, David, Cao, Jalabert, Patricio, Alicia, Litos, Andrés, Mónica, y a los inseparables Guerra, Marian y Vicky.

Una de las cosas más claras que tengo en mi vida, sin ninguna duda, es que lo que he sido, soy, y seré, se lo debo y deberé siempre a mis padres Alfonso y Rita. Al igual que sé que ellos están muy orgullosos de mí, quiero que sepan que más orgulloso, aún, me siento yo de ellos. Con respecto a mi hermano Javi, siempre le estaré agradecido por como es, y por lo bien que me hace sentir por como soy. A mi hermana Rita, que sé que siempre ha sido un modelo para ella, quiero que sepa que ella para mí ha sido eso, y mucho más. Estoy seguro que seguiré aprendiendo muchas cosas buenas de los dos.

Para terminar quiero darle las gracias a Elena. Porque ella siempre ha estado a mi lado cuando la he necesitado, con ella he pasado momentos inolvidables, en ella se encuentra todo lo que siempre he imaginado, y sin ella no me habría sido posible llegar hasta aquí. Gracias Elena, tú eres y siempre serás el sol que guía mi corazón.

A todos, por todo, y con todo muchísimas GRACIAS

CARLOS ALONSO MORENO



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE CIUDAD REAL
Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica

DESARROLLO E INNOVACIÓN DE CATALIZADORES METALOCENO. POLIMERIZACIÓN DE α -OLEFINAS

CARLOS ALONSO MORENO

Enero, 2005

ABREVIATURAS	3
INTRODUCCIÓN	7

CAPÍTULO 1: DERIVADOS ANSA-BIS-INDENILO DE CIRCONIO SUSTITUIDOS CON GRUPOS ALQUILO

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

A. Generalidades	21
1. Poliolefinas más importantes a nivel industrial	21
2. Polimerización de olefinas con catalizadores metaloceno.....	27
B. Uso industrial de los metalocenos.....	35
C. Síntesis de complejos circonoceno <i>ansa</i> -indenilo	38
1. Evolución de la estructura de los complejos metaloceno	38
2. Síntesis de indenos	40
3. Complejos <i>ansa</i> -bis-indenilo simétricos de circonio con puentes SiMe ₂	44
D. Estudio del mecanismo de activación de metalocenos mediante espectroscopía UV/Vis	47
1. Identificación de las especies intermedias en la activación del metaloceno modelo rac[Zr{C ₂ H ₄ (Ind) ₂ }Cl ₂]	47
2. Estudio de la influencia del cocatalizador. Envenenamiento del metaloceno modelo rac[Zr{C ₂ H ₄ (Ind) ₂ }Cl ₂]	50
3. Estudio de la variación de la estructura del metaloceno en la activación de las especies metaloceno.....	52

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. Síntesis y caracterización de derivados <i>ansa</i> -bis-indeno: [Me ₂ Si(3-R-C ₉ H ₆) ₂] R=CH ₃ (1), CH ₂ CH ₃ (2), CH ₂ CH ₂ CH ₃ (3), CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (4), y CH ₂ C ₆ H ₅ (5).....	59
1. Síntesis de [Me ₂ Si(3-R-C ₉ H ₆) ₂] R=CH ₃ (1), CH ₂ CH ₃ (2), CH ₂ CH ₂ CH ₃ (3), CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (4), y CH ₂ C ₆ H ₅ (5)	59
2. Caracterización de [Me ₂ Si(3-R-C ₉ H ₆) ₂] R=CH ₃ (1), CH ₂ CH ₃ (2), CH ₂ CH ₂ CH ₃ (3), CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (4), y CH ₂ C ₆ H ₅ (5)	61

Comentario [r1]:

B. Síntesis y caracterización de complejos <i>ansa</i> -bis-indenilo de circonio:	
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] R=CH ₃ (6), CH ₂ CH ₃ (7), CH ₂ CH ₂ CH ₃ (8), CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (9), y CH ₂ C ₆ H ₅ (10).-----	64
1. Síntesis de [Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂]	
R=CH ₃ (6), CH ₂ CH ₃ (7), CH ₂ CH ₂ CH ₃ (8), CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (9), y CH ₂ C ₆ H ₅ (10).-----	64
2. Caracterización de [Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂]	
R=CH ₃ (6), CH ₂ CH ₃ (7), CH ₂ CH ₂ CH ₃ (8), CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (9), y CH ₂ C ₆ H ₅ (10).-----	67
C. Ensayos de polimerización de etileno y caracterización de polímeros-----	98
1. Ensayos de polimerización.-----	98
2. Caracterización de los polímeros.-----	103
D. Estudio de reactividad de [Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (9)	105
1. Síntesis y caracterización de [Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }(CH ₃) ₂]	
R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (11).-----	105
2. Síntesis y caracterización de [Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂]	
R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (12).-----	111
E. Estudios de estabilidad para los complejos (6-10) -----	114
1. Estabilidad frente a la temperatura.-----	114
2. Estabilidad frente a la luz.-----	114
3. Estabilidad de la especie activada frente al tiempo.-----	114
F. Estudio Uv/Vis del mecanismo de activación para complejos metalloceno -----	117
1. Estudio del efecto de la variación de la relación Zr/Al.	
Observación de una nueva especie intermedia. -----	119
2. Estudio del nuevo intermedio en la activación de los metallocenos.-----	123

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Preparación de los derivados <i>ansa</i> -bis-indeno (1-5) -----	135
B. Preparación de los complejos <i>ansa</i> -bisindenilo de circonio (6-12)-----	137
C. Metodología utilizada para los ensayos de polimerización de etileno -----	140
D. Metodología utilizada para la obtención de los pesos moleculares de los polietilenos	141
E. Metodología utilizada para la realización de los estudios de espectroscopía Uv/Vis	146

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 2: DERIVADOS INDENILO Y CICLOPENTADIENILO DE CIRCONIO CON GRUPOS FUNCIONALES PARA SU HETEROGENEIZACIÓN

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

A. Catalizadores soportados-----	159
1. Introducción	159
2. Métodos de heterogeneización	161
B. Síntesis de complejos circonoceno no <i>ansa</i> bis-indenilo de circonio simétricos sustituidos en posición 1 -----	169
C. Síntesis de complejos circonoceno <i>ansa</i> -indenilciclopentadienilo de circonio-----	170
1. Síntesis de derivados <i>ansa</i> -indenilciclopentadieno	170
2. Complejos <i>ansa</i> -indenilciclopentadienilo de circonio.....	170

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. Síntesis y caracterización de derivados indeno funcionalizados -----	175
1. Síntesis y caracterización de derivados indeno funcionalizados: (3-R-C ₉ H ₇) R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu (13), R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ (14), y R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (15)	175
2. Síntesis y caracterización del derivado <i>ansa</i> -bis-indeno simétrico funcionalizado: [Me ₂ Si(3-R-C ₉ H ₆) ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (16)	180
3. Síntesis y caracterización de derivados <i>ansa</i> -indenilciclopentadieno funcionalizados: [Me ₂ Si(3-R-C ₉ H ₆)(C ₅ HMe ₄)] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu (17), CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ (18), CH ₂ CHCH ₂ (19), y CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (20)	183
B. Síntesis y caracterización de complejos circonoceno con derivados indenilos funcionalizados-----	189
1. Síntesis y caracterización de complejos circonoceno no <i>ansa</i> funcionalizados: Zr(1-R-(η ⁵ -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu (21), R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ (22), y R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (23)	189
2. Síntesis y caracterización del complejo <i>ansa</i> -bis-indenilo de circonio [Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (24).....	202
3. Síntesis y caracterización de complejos <i>ansa</i> -indenilciclopentadienilo de circonio funcionalizados (25-29).....	205

C. Estudio de reactividad de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (25) y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29) -----	221
1. Síntesis y caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}(\text{CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (30).....	221
2. Síntesis y caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{CH}_3]$ (31)	227
D. Ensayos de polimerización de etileno-----	230
1. Reacciones de polimerización en fase Homogénea.....	230
2. Reacciones de polimerización en fase Heterogénea	234

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Preparación de los derivados (13-20) -----	247
B. Preparación de los complejos (21-31)-----	250
C. Metodología utilizada para los ensayos de polimerización de etileno-----	255
D. Metodología utilizada para la realización del estudio FT-IR del complejo (25) soportado -----	257

BIBLIOGRAFÍA

261

CAPÍTULO 3: DERIVADOS ANSA-BIS-CIOPENTADIENILO DEL GRUPO 4 CON PUENTES DE GERMANIO

➤ ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

A. Complejos <i>ansa</i> metallocenos del grupo 4 con derivados ciclopentadienilos sustituidos -----	267
B. Mecanismos de estereocontrol en polimerización de olefinas -----	269

➤ DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. Complejos <i>ansa</i> -bisciclopentadienilo del grupo 4 con puentes GeMe ₂ -----	281
1. Complejos pertenecientes al grupo puntual C _s	281
2. Complejos pertenecientes al grupo puntual C _{2v}	291
3. Complejos pertenecientes al grupo puntual C ₁	298
B. Polimerización de etileno -----	305
C. Polimerización de propileno -----	307

➤ PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Preparación de los derivados [Me ₂ Ge(C ₅ Me ₄ H)(C ₅ H ₅)] (32), [Me ₂ Ge(C ₅ Me ₄ H) ₂] (36), y [Me ₂ Ge(C ₅ HMe ₄)(C ₅ H ₄ Me)] (40) -----	313
B. Preparación de los complejos (33-35), (37-39) y (41-43)-----	314
C. Ensayos de polimerización -----	317

➤ BIBLIOGRAFÍA 321

ANEXOS

➤ Métodos generales de trabajo -----	327
➤ Datos de análisis elemental-----	333
➤ Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento -----	339

CONCLUSIONES FINALES 357

Abreviaturas

Abreviaturas

Å	Angstrom
CDCl ₃	cloroformo deuterado
CD ₂ Cl ₂	diclorometano deuterado
C ₆ D ₆	benceno deuterado
Ind	indenilo
Flu	fluorenilo
Cp	ciclopentadienilo
Cp*	pentametilciclopentadienilo
s	singlete (RMN)
d	doblete (RMN)
dd	doblete de dobletes (RMN)
t	triplete (RMN)
m	multiplete (RMN)
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
Uv/Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visible
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
HETCOR	2D Heteronuclear Chemical Shift Correlation
NOE	Nuclear Overhauser Enhancement
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
COSY	2D Homonuclear Chemical Shift Correlation
HSQC	Heteronuclear Sensitive Quantum Correlation
MHz	megahertzios
ppm	partes por millón
η ⁵	coordinación pentahapta
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Me	metilo
Et	etilo
Pr	propilo
Bu	butilo
Bz	bencilo
^t Bu	tertbutilo

PE	polietileno
PP	polipropileno
PS	poliestireno
EPDM	copolímero de etileno-propileno-dieno
MMA	metilmetacrilato
M _w	promedio de pesos moleculares en masa
M _n	promedio de pesos moleculares en número
M _w /M _n	distribución de pesos moleculares
M _v	promedio de pesos moleculares en viscosidad
η	viscosidad
λ	longitud de onda
THF	tetrahidrofurano
MAO	metilaluminoxano
TMA	trimetilaluminio

Introducción

Las poliolefinas son polímeros formados por concatenación de olefinas que actúan como monómeros. Estas macromoléculas desempeñan un papel muy importante en la sociedad industrial. En el año 1995, se produjeron 53.6 millones de toneladas de polietileno, polipropileno y copolímeros, que correspondían a un 47 % de todo el plástico fabricado en el mundo. Sin embargo, esta industria se encuentra en fase de crecimiento, ya que están apareciendo un gran número de nuevas aplicaciones para las poliolefinas. Se estima que, en el año 2005, la producción supere los 65 millones de toneladas, dando lugar al 55% de todo el plástico producido mundialmente, pudiendo alcanzar en el 2010 la asombrosa cifra de 140 millones de toneladas. La razón por la que están apareciendo estas nuevas aplicaciones es que las poliolefinas son cada vez más específicas en cuanto a su estructura y por lo tanto en cuanto a sus propiedades.

La producción de poliolefinas correspondía en su mayor parte, hasta 1990, a catalizadores clásicos Philips y catalizadores Ziegler-Natta. Con el descubrimiento y utilización de los sistemas metaloceno, a nivel industrial, se consigue un control más preciso sobre la estereorregularidad del polímero, permitiendo la obtención de polímeros con una resistencia, dureza y transparencia que hasta entonces no había sido posible conseguir.

Existe una gran variedad de materiales que pueden ser producidos fácilmente usando catalizadores metaloceno como, por ejemplo:

- Homopolímeros de α -olefinas.
- Copolímeros con una alta proporción de comonómero (5-30%).
- Poliestireno sindiotáctico con un punto de fusión de 276°C.
- Elastómeros de etileno, propileno y dienos (EPDM).
- Homo y copolímeros de cicloolefinas.
- Ciclopolímeros de 1,5-hexadieno.
- Polímeros en presencia de aditivos.

La cantidad de poliolefinas que se produjeron en el año 1995 con catalizadores metalocenos ya se encontraba cercana a 860 millones de Kg (Tabla I.1).

Tabla I.1: Producción de poliolefinas con catalizadores metalocenos en el año 1995

Compañía	Localización	Capacidad (millones de Kg por año)
Polietilenos		
Dow Plastics	U.S.A	113
Dow Plastics	España	56
Exxon Chemical	U.S.A.	114
Mitsubishi	Japón	99
Nipon Petrochemicals	Japón	50
Ube Industries	Japón	20
Total		452
Polipropilenos		
BASF	Alemania	11
Chisso	Japón	20
Exxon Chemical	U.S.A.	99
Hoechst	Alemania	99
Mitsui Toatsu	Japón	74
Total		303
EPDM		
Dow/DuPont	U.S.A.	89
Olefinas cíclicas		
Dow Plastics	U.S.A.	Planta piloto
Hoechst	Alemania	Planta piloto
Mitsui Petrochemical	Japón	3
Poliestireno		
Idemitsu Petrochemical	Japón	10
Producción total mundial		857

Sin embargo, la industria de metallocenos es una industria en auge, por lo que para el año 2015 se estima que la producción de PE será cercana a 1000000 toneladas, 700000 toneladas de iPP y sPP, 200000 toneladas de EPDM, 15000 toneladas de PS y 6000 toneladas de poliolefinas cíclicas. Cada vez se invierte más dinero en mejorar procesos existentes y en la investigación de nuevas tecnologías para lograr un mayor control sobre la estereoregularidad del polímero (figura I.1).

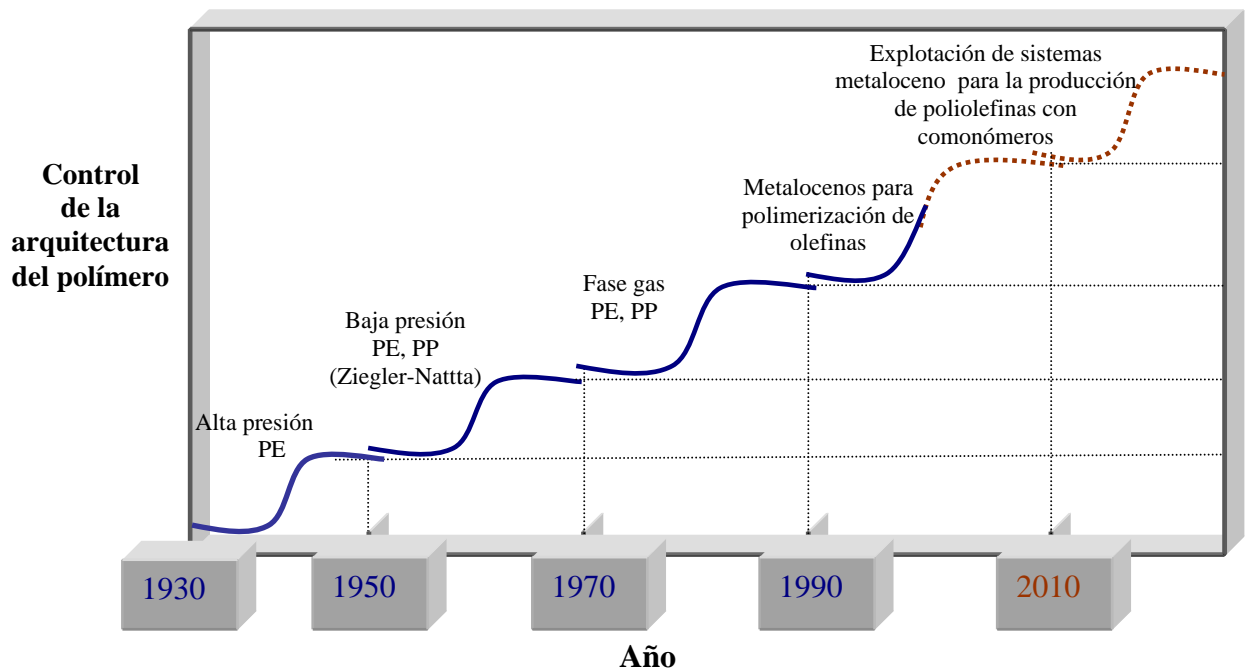
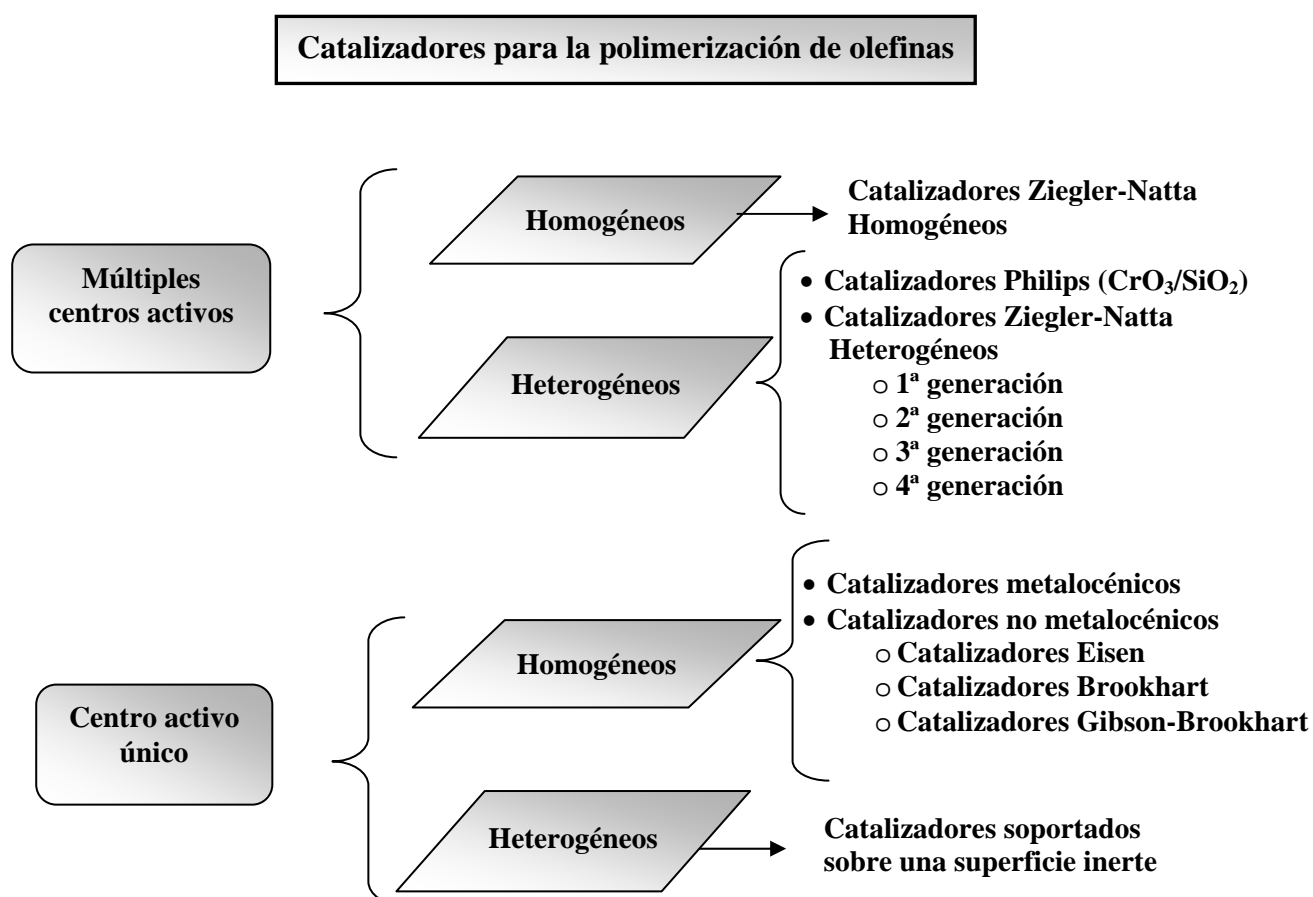


Figura I.1: Curvas S de la evolución de la tecnología en la producción de poliolefinas

El uso más importante de las poliolefinas obtenidas con catalizadores metalloceno es la fabricación de materiales de empaquetamiento, recipientes, tuberías, artículos domésticos, láminas y fibras.

● TIPOS DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Gran parte de la producción mundial de poliolefinas se obtiene empleando compuestos de naturaleza organometálica como catalizadores. Los catalizadores se clasifican en función de la naturaleza física del mismo, que puede ser heterogénea, en la que los reactantes y el catalizador se encuentran en distinta fase, u homogénea, en la que los reactantes y el catalizador se encuentran en la misma fase. Igualmente, se clasifican según el número de tipos de centros activos: catalizadores de múltiples centros activos y catalizadores de centro activo único.



► *Catalizadores de múltiples centros activos*

Existen dos tipos de catalizadores, dentro de los catalizadores de múltiples centros activos: catalizadores homogéneos y heterogéneos, de acuerdo a la naturaleza de los reactantes y el catalizador.

Los catalizadores de Philips son catalizadores heterogéneos de múltiples centros activos y se preparan impregnando sílica, que actúa como soporte, con una disolución acuosa de CrO_3 , y calentando el sistema en presencia de CO, para obtener catalizadores más activos. Se utilizan, casi de forma exclusiva, para la obtención de polietileno de alta densidad.

Los catalizadores Ziegler-Natta han sido durante muchos años los catalizadores tradicionales para la polimerización de olefinas.¹ En cuanto a la naturaleza física del catalizador durante el proceso de polimerización existen catalizadores homogéneos y heterogéneos. Sin embargo, los catalizadores Ziegler-Natta homogéneos no han tenido tanta aplicación industrial como sus análogos heterogéneos debido a su baja estabilidad y actividad en la polimerización de olefinas. En este tipo de catalizadores, los centros activos donde tiene lugar la polimerización de la olefina no son equivalentes, cada tipo de centro activo tiene sus propias peculiaridades, ya sean de tipo electrónico o estérico, las cuales afectan a la reacción de polimerización dificultando la realización de estudios mecanísticos. Con este tipo de catalizadores se obtienen polímeros con distribuciones de pesos moleculares anchas. Una diferencia notable con los catalizadores de Philips es que se pueden controlar los pesos moleculares de los polímeros formados mediante la introducción de hidrógeno.

Con anterioridad al descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta, la producción comercial de poliolefinas, tales como el polietileno, era difícil, debido a las condiciones extremas de temperatura y presión necesarias para llevar a cabo la reacción. Los primeros catalizadores para la síntesis de poliolefinas ($\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$) fueron descubiertos hace más de 45 años por K. Ziegler. Poco después, G. Natta descubrió, usando este tipo de catalizadores, la polimerización esteroespecífica del propeno. Estos descubrimientos permitieron una generación de procesos industriales económicamente

¹ a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541. b) Natta, G.; *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.

viables para la polimerización de olefinas, ya que no se necesitan condiciones extremas de temperatura y presión.

El desarrollo de los catalizadores heterogéneos ha permitido la creación de cuatro generaciones de catalizadores Ziegler-Natta, siempre basados en el Titanio:

- 1ª generación: TiCl_4 mezclado con AlEt_3 como cocatalizador. Posee como problema fundamental que requiere un proceso largo de separación de la forma atáctica no deseable en el polipropileno producido.
- 2ª generación: Tratamiento del producto de la reacción de TiCl_4 y el AlRCl_2 mediante el procedimiento Solvay.² Su mayor inconveniente es la necesidad de purificar el polímero para eliminar el titanio inactivo.
- 3ª generación: Se introduce como soporte del sistema catalítico el MgCl_2 . En la existencia de más de un tipo de centro activo surge la idea de añadirle un donador electrónico (Base de Lewis) con el propósito de envenenar o convertir los centros activos menos específicos en otros más estereoespecíficos, consiguiendo así un aumento en la actividad y estereorregularidad del producto formado.
- 4ª generación: En esta última generación, se incluye la adición de bases de Lewis externas como inhibidores selectivos de sitios no esterospecíficos, de acuerdo al principio de reacción conocido como “llave-cerradura” y el control de la morfología de la partícula para dar lugar a tecnología granular (procesos *Hivalloy* y *Catalloy*).³

² Boor J.; Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic Press, Inc. New York, **1979**.

³ Galli, P.; Barbe, P. C.; Noristi, L.; *Die Angew. Makromol. Chem.* **1984**, 120, 73.

► Catalizadores de centro activo único

Los catalizadores más importantes de centro activo único son los catalizadores metalloceno (Tabla I.2, página 14). En 1952, *Wilkinson*⁴ y *Fischer*⁵ determinaron la estructura del ferroceno, cuya forma espacial se asemejaba a un sándwich, lo que estimuló especialmente el interés académico por el estudio de la química organometálica, pero no su aplicación industrial. Poco después, investigadores como *Natta* y *Breslow* descubrían que metallocenos de un metal de transición en combinación con alquilo de aluminio, tales como AlEt_3 y AlMe_2Cl , podían ser utilizados para la polimerización de olefinas.⁶ Las actividades que presentaban estos catalizadores eran muy bajas por lo que los metallocenos sólo eran útiles para una investigación básica.⁷ Mediante la adición de pequeñas cantidades de agua a un sistema de titanocenos y AlEt_2Cl , por *Reichert*,⁸ y AlMe_2Cl por *Breslow*,⁹ se consiguió un aumento espectacular en la actividad en polimerización. Este fenómeno fue ampliamente estudiado por *Kaminsky* y *col.*,¹⁰ quienes encontraron que el sistema libre de halógeno $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$, inactivo en polimerización, se convertía en altamente activo por la adición de trazas de agua al sistema. A partir de este momento, se realizaron extensas investigaciones acerca del cocatalizador responsable de la activación, que permitieron el aislamiento del metilaluminoxano (MAO) en 1977, un componente en el que el aluminio y el oxígeno están posicionados de manera alternada y cuyas valencias libres están ocupadas por grupos metilo.¹¹ Así, los metallocenos se presentan como complejos que, combinados con MAO, dan como resultado un catalizador que polimeriza olefinas entre 10-100 veces más eficazmente que los sistemas Ziegler-Natta convencionales.

⁴ Wilkinson, G.; Birmingham, I. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.

⁵ Fischer, E. O.; *Angew. Chem.* **1952**, 22, 620.

⁶ a) Natta, G.; Pino P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708. b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.

⁷ a) Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E.; *J. Polym. Sci.* **1967**, 16, 2333. b) Patat, F.; Sinn G.; *Angew. Chem.* **1958**, 70, 496.

⁸ Reichert, K. H.; Meyer, K. R.; *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163.

⁹ Long, W. P.; Breslow, D. S.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.

¹⁰ a) Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwing, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Wollmer, H. J.; *Angew. Chem.* **1976**, 88, 688. b) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 630.

¹¹ Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.

Tabla I.2: Evolución histórica de los sistemas metalloceno

1952	Primera estructura de un metalloceno (ferroceno)	<i>Fischer, Wilkinson</i>
1955	Utilización de metallocenos como componentes en los catalizadores Ziegler-Natta pero mostrando una limitada actividad	<i>Natta (1955), Breslow (1957)</i>
1963	Premio Nobel de Química por el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta	<i>Ziegler y Natta</i>
1973	Premio Nobel de Química por el descubrimiento de los metallocenos	<i>Wilkinson, Fischer, Birmingham</i>
	La adición de pequeñas cantidades de agua aumenta la actividad de sistemas titanoceno dicloruros/alquilaluminios	<i>Reichert, Meyer (1973); Long, Breslow (1975)</i>
1975	Espectacular incremento en la actividad después de la adición de cantidades significativas de agua ($\text{Al}:\text{H}_2\text{O}$ 1:2) a sistemas titanoceno/ AlMe_3 libre de halógenos.	<i>Kaminsky, Sinn, Mottweiler</i>
1977	Obtención de altas actividades mediante el uso de titanocenos y MAO para la polimerización de olefinas	<i>Kaminsky, Sinn</i>
1979	Uso de gran cantidad de sistemas circonoceno dicloruros/MAO	<i>Kaminsky, Woldt</i>
1982	Síntesis de titanocenos quirales de simetría C_2	<i>Brintzinger</i>
1984	Polimerización de propileno con titanocenos quirales dando lugar a estructuras isotácticas	<i>Ewen</i>
	Polimerización de propileno con circonocenos quirales dando lugar a polipropileno altamente isotáctico	<i>Kaminsky, Brintzinger</i>
RAPIDO DESARROLLO DE CATALIZADORES METALOCENO EN BUSCA DE LA ESTRUCTURA DESEADA		
1988	Polipropileno sindiotáctico con circonocenos de simetría C_s	<i>Ewen, Razavi</i>
1990	USO INDUSTRIAL DE LOS METALOCENOS	

Las principales ventajas de los catalizadores homogéneos de centro activo único, y en particular de los metallocenos, frente a los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta tradicionales son las siguientes:

- I. La naturaleza homogénea de estos catalizadores provee de sitios activos a todas las moléculas en disolución, explicando su enorme actividad. Esta puede ser hasta 100 veces mayor que la obtenida en catálisis convencional Ziegler-Natta o en la catálisis Philips ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$). El complejo ansa bis(fluorenilo), $[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\}\text{Cl}_2]$, produce 300 toneladas de polietileno por gramo de circonio y hora a 70°C , después de activarse mediante un cocatalizador.¹²
- II. La producción de polímeros extremadamente uniformes y co-polímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares. Esto se debe a que en la catálisis con metallocenos sólo existe un único tipo de centro catalítico para todas las moléculas, con lo que permite la producción de polímeros extremadamente uniformes y de homo- y co-polímeros, con una estrecha distribución de pesos moleculares.¹³
- III. Debido a la existencia de un solo centro activo estos catalizadores homogéneos sirven como modelos para el estudio de los mecanismos de reacción implicados en la polimerización de olefinas.
- IV. Los metallocenos tienen un control excepcional sobre la estereo- y regioselectividad química, así como sobre la cantidad y tipo de comonómero incorporado, al contrario de lo que ocurre para los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta tradicionales, los cuales incorporan pequeñas cantidades de comonómero y de manera heterogénea en los diferentes centros activos de que constan.
- V. Los metallocenos pueden controlar el número de ramificaciones de cadena corta, e incluso de cadena larga, que influyen en las propiedades mecánicas, comportamiento reológico y procesado de los polímeros obtenidos.

¹² Kaminsky, W.; Arndt, M.; *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 143.

¹³ Kaminsky, W.; *Catalysis Today*, **1994**, 20, 257.

- VI. El control de la insaturación vinílica en el polímero producido. La terminación de la cadena puede llevarse a cabo mediante una eliminación β de hidrógeno. Esto permitirá obtener un doble enlace al final de la cadena del polímero, el cual puede ser usado después para posteriores funcionalizaciones y para la obtención de nuevos y sofisticados materiales elastoméricos.
- VII. La heterogenización de estos catalizadores produce sitios activos diferentes a los existentes en disolución y puede tener un enorme efecto en la actividad catalítica y en las propiedades de la poliolefina producida.

En los últimos años, ha crecido el interés en la síntesis de compuestos organometálicos de tipo no metallocénico para la polimerización de olefinas, con el objetivo de encontrar nuevos catalizadores homogéneos más activos y ampliar la gama de materiales producidos. Recientemente, los complejos alquilaminidatos del grupo 4 (catalizadores de Eisen) han recibido una atención considerable como potenciales catalizadores para la polimerización de olefinas, sobre todo debido a su fácil preparación, a diferencia de los catalizadores metallocénicos cuya síntesis es larga y difícil. Las diaminas de níquel sintetizadas por el grupo de Brookhart,¹⁴ y las bisiminopiridinas de hierro sintetizadas de forma simultánea e independiente por los grupos de Gibson¹⁵ y Brookhart,¹⁶ han sido de espectacular relevancia. Los catalizadores de Brookhart tienen como ventaja fundamental, con respecto a los catalizadores de Gibson-Brookhart, que mediante la simple variación de sustituyentes unidos a los ligandos auxiliares, así como de la presión o la temperatura de polimerización dan como resultado una amplia variedad de materiales poliméricos. Por otro lado, los catalizadores de Gibson-Brookhart son extremadamente activos en la polimerización de etileno produciendo polímeros altamente lineales.

¹⁴ a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414. b) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267. c) Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664.

¹⁵ a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mctavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 849. b) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroniani, S.; Mctavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728.

¹⁶ a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049. b) Small, B. L.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.

Capítulo 1

*Derivados ansa-bis-indenilo de
circonio sustituidos con grupos
alquilo*

Antecedentes Bibliográficos

A. GENERALIDADES

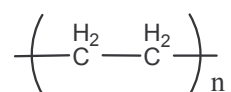
1. Poliolefinas más importantes a nivel industrial

Las poliolefinas más importantes a nivel industrial son:

- Polietileno
- Polipropileno
- Polímeros de olefinas cíclicas
- Derivados de otros monómeros

1.1. Tipos de polietilenos y aplicaciones más importantes

La estructura básica del polietileno (PE) es:



Esta estructura es equivalente al polimetileno, sintetizado por primera vez en 1898 por *Von Pechman*. La síntesis se produjo accidentalmente a partir del diazometano, obteniendo un polímero de bajo peso molecular. En 1933, se descubrió el polietileno en los laboratorios de la *Imperial Chemical Industries*, durante un proceso de investigación sobre reacciones a alta presión. En 1938, fue desarrollada la primera planta piloto, iniciándose la producción comercial en 1939 en Northwich, Cheshire. Se utilizó mucho durante la segunda guerra mundial debido a sus propiedades como aislante de cables.

La fuente de olefinas para la fabricación del polietileno es principalmente el cracking catalítico de hidrocarburos procedentes del gas natural o subproductos gaseosos procedentes de las refinerías de petróleo.

Los distintos tipos de polietileno que se conocen se clasifican según la densidad que presentan, derivada de la tecnología usada para obtenerlos. Las principales familias son (figura 1.1):

LDPE: Polietileno de baja densidad ramificado, hecho mediante un mecanismo de radicales libres con un catalizador peroxo a altas presiones de etileno. Las densidades van de 0.917 g/cm^3 a 0.928 g/cm^3 , posee alta resistencia al impacto, flexibilidad, procesabilidad, transparencia de sus películas, resistencia química (especialmente a los compuestos polares), baja permeabilidad al agua y propiedades aislantes. De esta familia hay varias subfamilias en las que se introducen comonómeros polares como acetato de vinilo, acrilato de etileno y ácido acrílico.

HDPE: Polietileno lineal de alta densidad. Se obtiene a baja presión con un catalizador Ziegler-Natta o mediante un óxido metálico sobre sílice o alúmina (procesos Philips y Dow Union Carbide). Posee una densidad entre 0.945 y 0.965 g/cm^3 , dando lugar a un polietileno muy rígido. Es uno de los polímeros más utilizados. Normalmente la resina se trabaja por moldeo o por inyección y entre las aplicaciones más comunes se encuentran la fabricación de botellas de leche o zumos y la fabricación de films para bolsas y juguetes.

MDPE: Polietileno lineal de densidad media (0.935 - 0.945 g/cm^3), similar al HDPE, pero lleva incorporado comonómero (habitualmente 1-butenos o 1-hexenos) en un 2-4%, aproximadamente. Es algo más flexible que el HDPE y posee gran resistencia al impacto.

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad (0.918 - 0.935 g/cm^3). Su método de obtención es similar al HDPE y MDPE pero con alto contenido en comonómero, aproximadamente entre 4-8% (habitualmente 1-butenos, 1-hexenos, 1-octenos o 4-metil-1-pentenos). Las características físicas (resistencia a la ruptura, elongación, temperatura mínima y máxima de trabajo) son consideradas mejores que las del LDPE, para igual densidad y punto de fusión. Este PE está reemplazando al LDPE en muchas aplicaciones, debido a que su producción es más económica y sus características mejores. Por esta

razón, está aumentando mucho su utilización en empaquetado de productos alimenticios, como bolsas para hielo, bolsas para la compra, etc.

VLDPE: polietileno de muy baja densidad ($<0.915 \text{ g/cm}^3$) lleva un alto contenido en comonomero usualmente mayor del 10%. Fue introducido en 1984 por *Union Carbide*. Su principal característica es la flexibilidad (que hasta el momento sólo era posible en copolímeros de etileno y acetato de vinilo) pero con la tenacidad y el amplio rango de temperatura de trabajo del LLDPE. Este material se utiliza mucho como modificador de impacto y como resina para mezclar con polipropileno o HDPE para mejorar sus propiedades.

ULDPE: polietileno lineal de densidad ultrabaja ($<0.900 \text{ g/cm}^3$) contiene cantidades de comonomero superior al 15%. Esencialmente más blando y flexible que el VLDPE.

UHMWPE: polietileno con peso molecular ultraalto (aproximadamente a $3 \times 10^6 \text{ g/cm}^3$) es esencialmente PE del tipo HDPE. El entrecruzamiento de cadenas muy grandes impide la cristalización regular, lo que produce densidades muy bajas ($0.9\text{-}0.936 \text{ g/cm}^3$). El UHMWPE tiene alta resistencia a la abrasión, al impacto y es bastante duro. Sin embargo, es bastante difícil de procesar. Su principal aplicación es la fabricación de películas, tubos (cañerías) de presión, láminas, etc. Se utiliza mucho para la conducción de gases, recogida de aguas y cañerías de regadío. También se utiliza para la fabricación de tubos para la conducción de cables y para la fabricación de contenedores de gran tamaño.

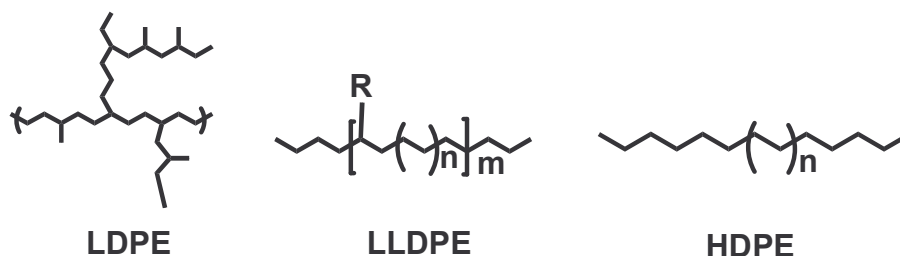


Figura 1.1: Estructura de los polietilenos más importantes

1.2. Tipos de polipropileno y aplicaciones más importantes

El polipropileno es otro de los polímeros utilizados para la fabricación de diversos utensilios de la vida corriente. Como plástico se utiliza para fabricar envases por diferentes procesos como inyección, extrusión y soplado. Esto es factible porque el polipropileno no funde hasta 160 °C. Como fibra, el polipropileno se utiliza para fabricar, por ejemplo, sacos de fibra con mayor resistencia mecánica.

Estructuralmente es un polímero vinílico,¹⁷ similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El polipropileno se puede obtener a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metallocenos. La polimerización catalizada por metallocenos puede mejorar las características físico-químicas del material para lograr diversas aplicaciones y tacticidades. Las estructuras más importantes del polipropileno, de acuerdo a sus tacticidades, son tres: isotáctica, sindiotáctica y atáctica (figura 1.2).

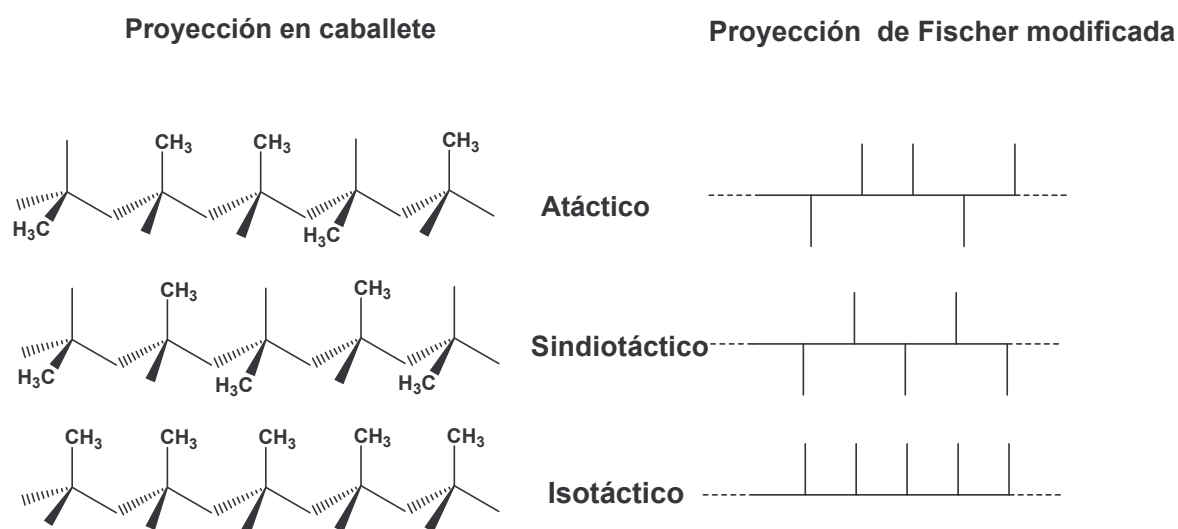


Figura 1.2: Estructuras más importantes para el polipropileno

¹⁷ a) Bird, C.; *Its Shape is Changing: Polyolefins*, *Plastics World*, **1982**, 38. b) Bird, C.; *Plastics World*, *Dow Making LLDPE in Autoclave*, **1982**, 42.

El polipropileno que se utiliza actualmente es en su mayor parte isotáctico, aunque también se utiliza el polipropileno atáctico.

Usando catalizadores especiales, tipo metalloceno, se pueden conseguir copolímeros en bloque, que contengan bloques de polipropileno isotáctico y bloques de polipropileno atáctico en la misma cadena polimérica. Este polímero es parecido al caucho y es un buen elastómero. Esto es porque los bloques isotácticos forman cristales, pero dado que los bloques isotácticos están unidos a los bloques atácticos, cada pequeño agrupamiento de polipropileno cristalino isotáctico quedaría fuertemente enlazado por hebras del dúctil y gomoso polipropileno atáctico. El polipropileno atáctico sería parecido a la goma sin ayuda de los bloques isotácticos, pero no sería muy fuerte. Los bloques isotácticos rígidos mantienen unido al material atáctico gomoso, dándole más resistencia. La mayoría de los tipos de caucho deben ser entrecruzados para darles fuerza, pero eso no ocurre con los elastómeros del polipropileno. El polipropileno elastomérico, como es llamado este copolímero, es una clase de elastómero termoplástico.

El polipropileno es considerado como el más noble de los polímeros, y es además uno de los más livianos, con una densidad de 0.905 g/cm^3 . También destaca por su gran resistencia a la tensión y un alto valor de resistencia a la flexión, que se obtiene gracias a su estructura regular, que le proporciona una excelente resistencia sobre todo para aplicaciones como fibra o película. La orientación molecular del polipropileno le permite su utilización en la fabricación de productos con capacidad para más de tres millones de flexiones, lo que lo hace ideal para, por ejemplo, tapas de cosméticos o partes de máquinas.

1.3. Polímeros de olefinas cíclicas

Las olefinas como ciclobuteno, ciclopenteno y norborneno pueden ser utilizadas como monómeros y comonómeros en una amplia variedad de polímeros, mediante la utilización de catalizadores metalloceno.

Los homopolímeros de olefinas cíclicas son conocidos como ditácticos, ya que poseen dos centros quirales por unidad monomérica. Las policicloolefinas son materiales altamente cristalinos con un alto punto de fusión y una buena resistencia química.

En cuanto a la copolimerización, las policicloolefinas de norborneno y tetraciclodeceno no son procesables debido al alto punto de fusión y a la insolubilidad que

presentan en determinados disolventes orgánicos. En cambio la copolimerización de etileno con cicloolefinas (COC)¹⁸ da lugar a polímeros amorfos, siempre que exista alrededor de un 15% de copolímero. Los polímeros de etileno/norborneno poseen una estrecha distribución de pesos moleculares y son los más importantes debido a que dan lugar a plásticos muy transparentes y estables frente a la hidrólisis y a la degradación química. Se presentan muy interesantes como materiales para aplicaciones en óptica y como material para compact discs.

1.4. Derivados de otros monómeros

1.4.1. Poliestireno

El poliestireno más importante a nivel industrial es el poliestireno sindiotáctico. El primer poliestireno sindiotáctico fue sintetizado usando metallocenos en 1985.¹⁹ A partir de este momento, un gran número de patentes surgieron sobre el uso del poliestireno para una gran variedad de aplicaciones.²⁰ El poliestireno funde a 270°C, que es el punto de fusión más alto para los polímeros obtenidos con metallocenos. Se utiliza principalmente como material de envase y embalaje.

1.4.2. Polimerización de dienos

La polimerización de dienos no conjugados y conjugados es posible con complejos metalloceno. La polimerización de 1,5-hexadieno da lugar a polímeros con cuatro posibles estructuras. Así, los metallocenos tipo bisciclopentadienilo simples dan lugar, fundamentalmente, a estructuras trans-isotácticas, mientras que con circonocenos con el anillo pentametilciclopentadienilo se producen polímeros conectados de forma cis, que

¹⁸ a) Kaminsky, W.; Bark, A.; Arndt, M.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83. b) Kaminsky, W.; Engehausen, R.; Koopf, J.; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2469.

¹⁹ Idemitsu Kosan Co.Ltd, *JP 0,267,328*, **1990**.

²⁰ Idemitsu Kosan Co.Ltd, *JP 0,392,345*, **1991**.

poseen un punto de fusión de 90°C. Los complejos *ansa*-metalloceno ópticamente activos dan lugar a polímeros trans-isotácticos ópticamente activos.

Los catalizadores más activos son complejos de titanio con ligandos dimetilciclopentadienilo.

1.4.3. Polimetilmetacrilato

*Collins y col.*²¹ polimerizaron MMA con metallocenos con dos grupos metilo usando un derivado borato como cocatalizador. Los lantanocenos, que son isoelectrónicos con el catalizador de circonio, también son capaces de polimerizar el metilmetacrilato.²² Se utiliza, fundamentalmente, para la fabricación de pinturas, tintes y recubrimientos.

2. Polimerización de olefinas con catalizadores metalloceno

Para que tanto los catalizadores Ziegler-Natta, como los catalizadores metalloceno sean verdaderamente activos en polimerización de α -olefinas, necesitan la presencia de un cocatalizador. Estos cocatalizadores son derivados alquilo de aluminio. En el caso de los complejos metalloceno, el cocatalizador más utilizado es el metilaluminoxano (MAO).

Los primeros estudios realizados en los sistemas catalíticos del tipo $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{AlEtCl}_2$, indicaban un sorprendente incremento en la polimerización de etileno en presencia de agua. En 1977, *Kaminsky y Sinn* verificaron que la adición de agua sobre el sistema Cp_2ZrCl_2 y AlMe_3 aumentaba extraordinariamente (cerca de 10^5 veces) las actividades de polimerización de etileno y descubrieron que este fenómeno era debido a la formación de metilaluminoxano, como un producto de hidrólisis controlada del AlMe_3 .

El MAO es una sustancia oligomérica ($n=5-20$) soluble en tolueno que está constituida por cadenas lineales, cíclicas y, probablemente, por “clusters”,²³ además de una cantidad apreciable de AlMe_3 sin hidrolizar (figura 1.3).

²¹ Collins, S.; Ward, D. G.; Suddaby, K.H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 7222.

²² Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyaka, S.; Nakamura, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9679.

²³ Pasynkiewicz, S.; *Polyhedron*, **1990**, 9, 429.

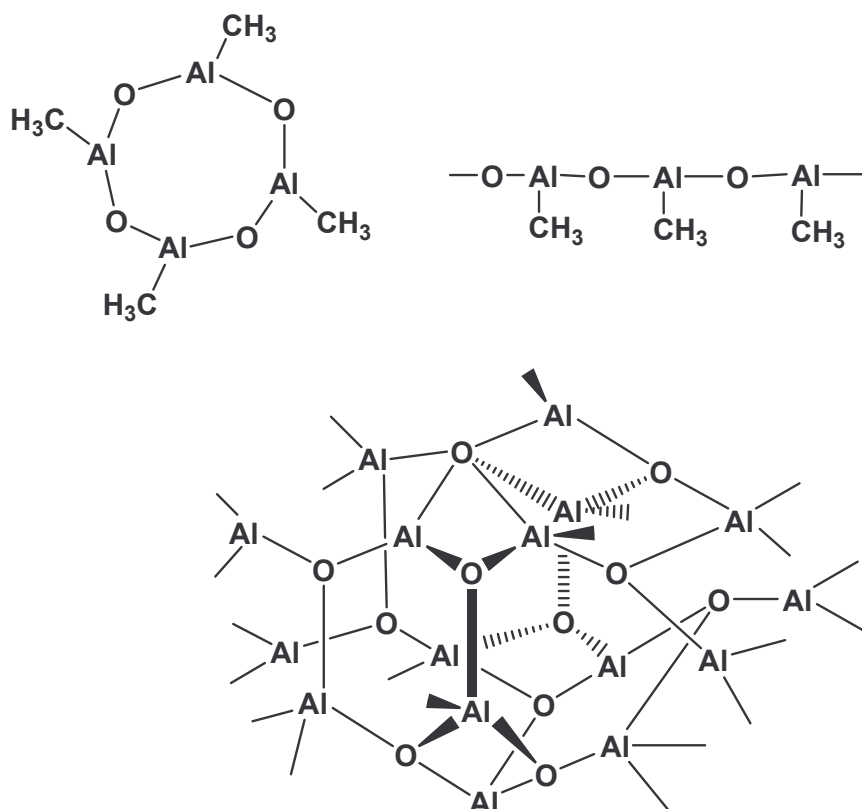


Figura 1.3: Posibles estructuras del MAO

Estos sistemas presentan la capacidad de transferir grupos metilo a otros centros metálicos, así como de actuar como ácidos de Lewis, a través de algunos átomos de aluminio.

Las funciones del cocatalizador son las siguientes:

- Producir la alquilación del derivado dicloro metalloceno.
- Disociar uno de los grupos alquilo, dando lugar a la formación de la especie catiónica, catalíticamente activa, y creando de esta forma un hueco de coordinación en torno al centro metálico.
- Formación de un anión químicamente estable que, a su vez, posea una capacidad de coordinación lo suficientemente baja como para que no pueda competir con la olefina por ocupar el hueco de coordinación que le queda a la especie activa (figura 1.4).
- Neutralizar las impurezas que pudieran existir en el medio de reacción.

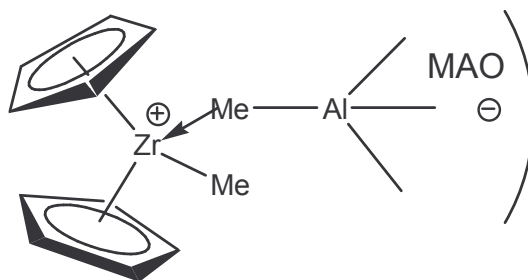


Figura 1.4: Modelo de especie metaloceno activada

Los sistemas metaloceno/MAO, en particular los de circonio, tienen actividades cerca de 10^5 veces superiores a los sistemas análogos a base de AlR_3 y también superiores a los catalizadores Ziegler-Natta soportados en MgCl_2 . A pesar del gran aumento de actividad que se consigue usando el MAO como cocatalizador no está exento de un gran número de desventajas, tales como:

- Alto coste.
- Se necesitan grandes cantidades de MAO para alcanzar buenas actividades (relaciones $\text{Al/Zr} = 1000\text{-}10000$ son típicas)
- Al usarse en grandes cantidades existe un alto contenido de residuo en el producto final, especialmente en aquellos sistemas que son menos activos.
- Es extremadamente pirofórico por lo que su manejo es peligroso.

Para resolver estos problemas se han propuesto otros cocatalizadores. Las principales alternativas consisten en alquilar el derivado dicloruro con un agente alquilante convencional y utilizar posteriormente aniones voluminosos de escasa capacidad coordinativa que disocien el alquilo (como $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ para dar $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) (figura 1.5), ó lo eliminen (como $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ para dar CMePh_3).

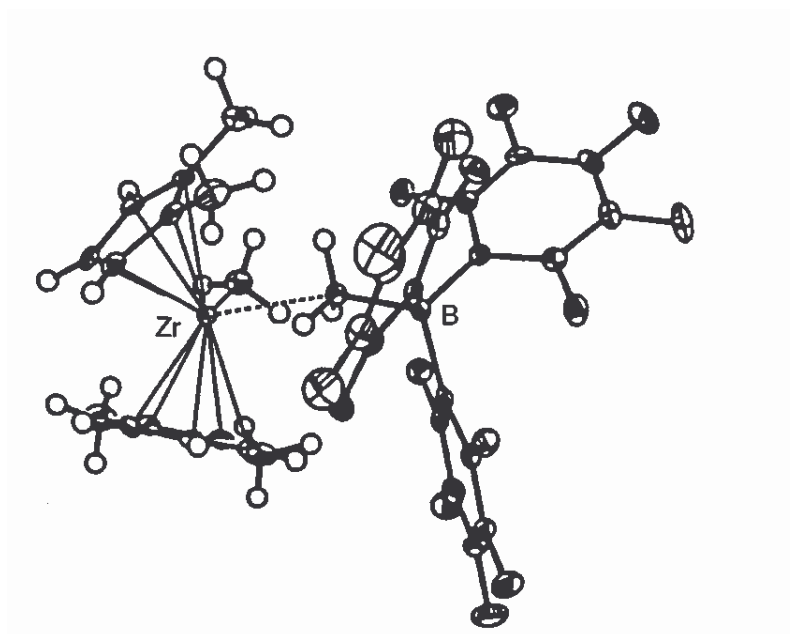


Figura 1.5: Estructura cristalina determinada por Marks.²⁴ La distancia de Zr...CH₃B es mayor que la terminal Zr-CH₃.

El mecanismo de activación de los complejos metalloceno, que se postula como el más aceptado aparece en la figura 1.6. Una vez que el metalloceno se encuentra en contacto con el cocatalizador, se produce la monoalquilación formando la especie monometilo (I). Posteriormente, mediante una interacción directa con el MAO se produce una especie intermedia inactiva (II), para después, formar la especie activa en polimerización (III).

La desactivación de la especie activa ocurre por una abstracción de metano formando la especie (IV). Afortunadamente, esta especie puede reactivarse con ayuda del MAO que le transforma en la especie (III). Por otro lado, la eliminación α de hidrógeno con formación de metano, puede ocurrir también alternativamente para dar lugar a la especie (V). Este tipo de especie ha sido descrita por *Bochmann y col.*²⁵ como una especie catiónica bimetalica inactiva en polimerización.

²⁴ Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623

²⁵ Bochmann, M.; Cuenca, T.; Ardí, D. T.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 10.

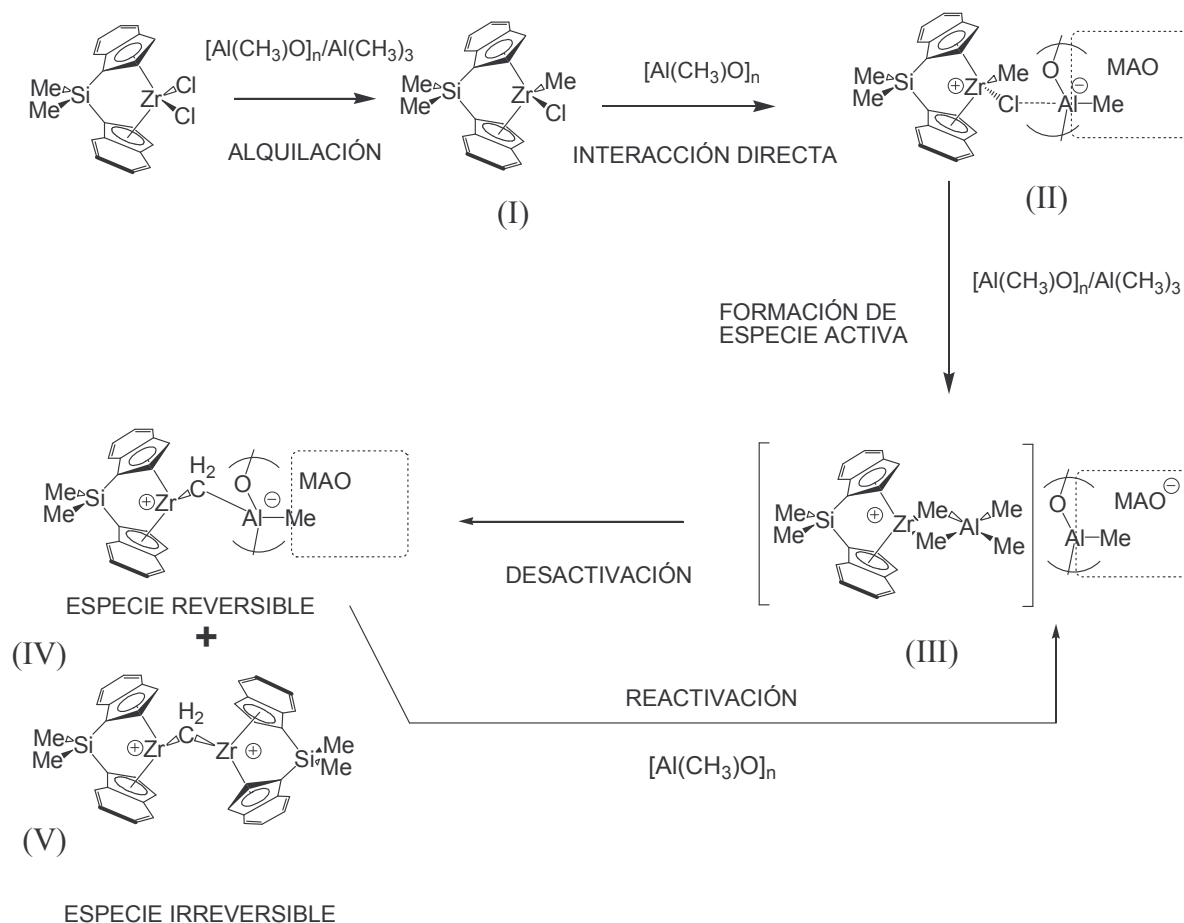


Figura 1.6: Mecanismo más aceptado para explicar la activación de los catalizadores metaloceno

En conclusión, se asume que la especie activa en la reacción de polimerización, tras la adición de MAO, es una especie catiónica alquilcirconoceno, en la que, posteriormente, el anión MAO^- será desplazado de su contraión $[Cp_2ZrR]^+$ por una molécula de olefina. En el paso de reacción por el cual la especie catiónica es, finalmente, convertida al producto de inserción de la olefina, se propone la existencia de una interacción agóstica de uno de los átomos de hidrógeno α del enlace M-alquilo con el centro metálico, que estabiliza el intermedio de inserción (figura 1.7).²⁶

²⁶ a) Fischer, D.; Mülhaupt, R.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C7. b) Weiss, H.; Ehrig, M.; Alhrichs, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4919. c) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T.; *Organometallics*, **1994**, 13, 432.

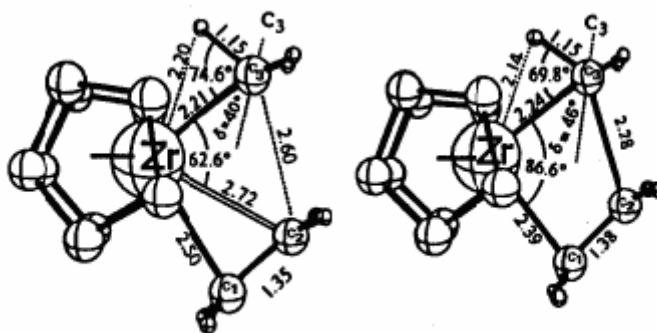


Figura 1.7: Estructura de un catión circonoceno (izquierda) y el estado de transición para la inserción de etileno (derecha). La existencia de una interacción agóstica Zr-H(α) ayuda a alinear el C₃ para la interacción con el orbital π^* del etileno.

Uno de los aspectos más importantes en la polimerización homogénea de olefinas mediante metallocenos, a diferencia de la catálisis heterogénea Ziegler-Natta, es la estrecha distribución de pesos moleculares en los polímeros obtenidos. Mientras que en catálisis heterogénea se obtiene una polidispersidad de $M_w/M_n=5-10$,²⁷ en homogénea se obtiene una relación M_w/M_n cercana al 2,²⁸ lo que indica que, en polimerización homogénea, existen centros catalíticos similares con velocidades de polimerización y de terminación muy parecidas.

Mientras que muchos catalizadores metalloceno activados con MAO polimerizan etileno obteniéndose polímeros con pesos moleculares del orden de 100.000-1.000.000 g/mol,²⁹ en la polimerización de propileno, obtenido a temperatura ambiente, se produce un bajo grado de polimerización, con pesos moleculares del orden de 200-1000. Este relativamente bajo peso molecular de los polímeros de propileno, se debe a un incremento en la velocidad de reacción de terminación o a una disminución en la reacción de inserción.

²⁷ a) Kashiwa, N.; *Polymer*, **1980**, 12, 603. b) Kashiwa, N.; Yoshitake, J.; *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1133. c) Simonazzi, T.; Cecchin, G.; Mazullo, S.; *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 303.

²⁸ Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 225.

²⁹ Herwig, J.; Kaminsky, W.; *Polym. Bull.* **1983**, 9, 464

Los análisis de ^1H y ^{13}C -RMN muestran que las cadenas de polipropileno producidas con catalizadores circonoceno poseen, como final de cadena, grupos n-propilo sobre el metal y 2-propenilo en el polímero (figura 1.8). Los grupos 2-propenilo se deben a una transferencia de un átomo de hidrógeno β de la cadena de polímero al centro metálico. El enlace Zr-H generado puede reaccionar con una molécula de propileno para formar una unidad de Zr-(n-propilo), a partir de la cual una nueva cadena de polímero puede comenzar a crecer.³⁰

Transferencia de hidrógeno β al metal:

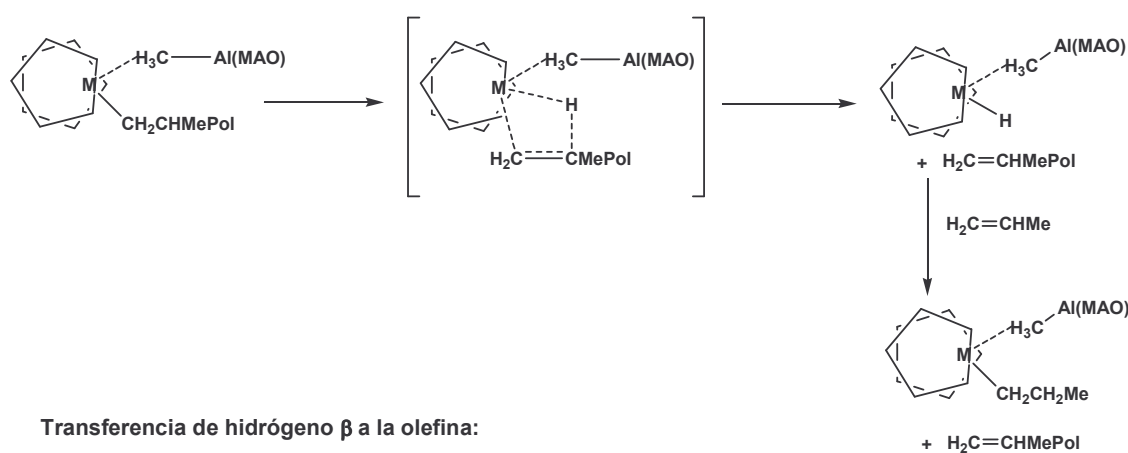


Figura 1.8: Mecanismos propuestos para la reacción de terminación

Otro mecanismo de terminación propuesto es la transferencia de un hidrógeno β del enlace Zr-polímero, directamente a un átomo de carbono en β de una molécula de olefina coordinada. En este caso, la cadena polimérica termina con un grupo 2-propenilo y una nueva unidad de Zr-n-propilo es generada, sin la actuación de una especie Zr-H. La velocidad de inserción de propileno en el enlace Zr-polímero es menor que en el caso del etileno, debido a que la transferencia de hidrógeno β a la molécula de propileno coordinada ocurre con más frecuencia que a la molécula de etileno coordinada.

³⁰ Tsutsui, T.; Kashiwa, N; *Polym. Commun.* **1988**, 29, 180

El peso molecular es uno de los parámetros más importantes que determinan las propiedades del polímero.³¹ Los pesos moleculares pueden ser controlados mediante la temperatura de polimerización o mediante la introducción de hidrógeno molecular que actúa como agente transferidor de cadena (figura 1.9). El peso molecular del polietileno producido con catalizadores de tipo Philips es controlado mediante la temperatura de polimerización y es ligeramente afectado por la introducción de hidrógeno. Sin embargo, en los catalizadores Ziegler-Natta y en los catalizadores metalloceno soportados se puede controlar el peso molecular mediante los dos métodos.

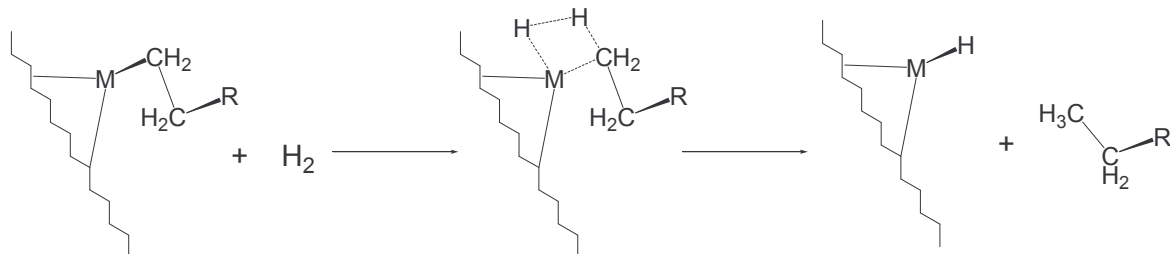


Figura 1.9: Actuación del hidrogeno molecular como agente transferidor de cadena en catalizadores heterogéneos

Por último, el peso molecular del polietileno con circonocenos activados con MAO generalmente aumenta con la concentración de MAO.³²

³¹ Blom, R.; Dahl, I. M.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 442

³² Fischer, D.; *Dissertation, Universität Freiburg*, **1992**.

B. USO INDUSTRIAL DE LOS METALOCENOS

La ventaja más importante que poseen los catalizadores de centro único para su uso a nivel industrial consiste en la utilización de los equipos ya existentes, con el gran ahorro económico que ello supone, no necesitándose de la construcción de nuevas plantas.

La tecnología clásica utilizada en polimerización puede ser: a alta presión, en fase gas, en suspensión y en bulk (masa):³³

- 1) *Procesos a alta presión:* son utilizados dos tipos de reactores comerciales, autoclave o reactor tubular, que son usados para la polimerización de etileno y la copolimerización de etileno/ α -olefina a alta presión. Se utiliza una presión de trabajo superior a 10000 psi y una temperatura mayor de 100°C. La empresa más importante que utiliza este proceso es la *ICI* utilizando catalizadores peróxidos.
- 2) *Procesos en fase gas:* se obtienen copolímeros de etileno y una α -olefina (1-buteno o 1-hexeno) en forma de polvo. Se utilizan reactores de lecho fluidizado y el polímero necesita de un proceso de extrusión. El reactor utiliza presiones superiores a 300 psi y los procesos de polimerización son llevados a cabo a temperaturas aproximadas de 90°C. Destacan como empresas que utilizan este proceso: *Union Carbide, Amoco, BASF y BP*.
- 3) *Procesos en suspensión:* se realizan en un reactor de tanque agitado utilizando disolventes orgánicos. La temperatura es mayor de 90°C y con una presión de trabajo inferior a 300 psi. Se obtienen productos en forma de polvo que necesitan de un proceso de extrusión. Las empresas más importantes que utilizan el proceso en suspensión son: *Philips Petroleum, Hoechst y Mitsubishi*.
- 4) *Procesos en bulk:* se realiza en un reactor tubular y con el monómero (propileno) en estado líquido. El proceso es utilizado por *Montell*.

³³ Del Amo.; *Rev. Plast. Mod.* **1995**, 469, 42.

Los metallocenos se usan en procesos en disolución, en el que se utilizan reactores de tanque agitado que operan a una presión de 500 psi y a una temperatura superior a 60°C, en suspensión o en fase gas, en estos dos últimos casos utilizando catalizadores heterogeneizados.

Los tipos de metallocenos de interés práctico deben reunir las siguientes características estructurales:

- Compuestos estables a temperaturas elevadas, con ligandos ciclopentadienilo unidos por un puente y con adecuado ángulo de apertura, que facilita la incorporación y copolimerización con olefinas más voluminosas que el etileno.
- Compuestos sin tanto requerimiento de estabilidad térmica, pero específicamente susceptibles de interaccionar con un soporte inorgánico, para obtener catalizadores soportados, adecuados para procesos en suspensión o en fase gas.

Las dos familias más importantes de catalizadores de centro activo único que son desarrollados a nivel industrial en polimerización de etileno y α -olefinas, son los catalizadores metallocenos bisciclopentadienilo y similares, también llamados catalizadores de *Kaminsky*, y el catalizador de geometría restringida, conocido como INSITE, desarrollado por *Dow Chemical* (figura 1.10).

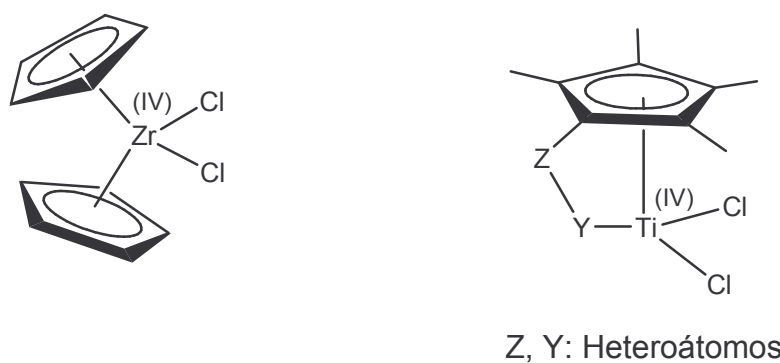


Figura 1.10: Catalizadores metalloceno comerciales para la obtención de copolímeros

El uso de estos catalizadores ha permitido un rápido desarrollo de la polimerización y copolimerización de olefinas.³⁴ Se han comercializado varias familias de polímeros, obtenidos mediante catalizadores de centro único, incluyendo: elastómeros (ENGANGE de *Dupont Dow Elastomers*), plastómeros (AFFINITY de *Dow Chemical*, EXACT de *Exxon Chemical*), EPDM (NORDEL IP de *Dupont Dow Elastomers*), fase gas LLDPE (EXCEDE de *Exxon Chemical*) y polipropileno (ACHIEVE de *Exxon Chemical*).

En la tecnología de metallocenos, las alianzas son muy normales. Ya en los últimos años, ha surgido un sinnúmero de acuerdos de cooperación. *Hoechst* acordó con la empresa americana *Fina* de Dallas un intercambio de patentes exclusivamente dentro del área de catálisis de polietileno. *Exxon*, por su parte, fundó con el consorcio americano *Dow-Union Carbide* una filial para comercializar a nivel mundial el método de polimerización en fase gaseosa *Unipol* que utiliza catalizadores metalloceno. Por consiguiente, en los próximos años existirá mucho movimiento en este sector del mercado. En 1995 ya habían sido solicitadas casi 300 patentes en todo el mundo para el área de los metallocenos, dos tercios de las cuales están en manos de *Hoechst* y *Exxon*.

Todavía quedan numerosos problemas industriales por resolver en relación con los procesos de polimerización. Existe una continua necesidad de nuevos materiales que mejoren las características de los ya existentes. En muchos casos, estas mejoras se consiguen con nuevos catalizadores que modifiquen las características del polímero final. Además, también se busca siempre un ahorro económico que puede ser conseguido con catalizadores más activos o más baratos. Por otro lado, el auge que han tenido a lo largo de la última década los derivados mono- y bisciclopentadienilo de metales del grupo 4 como catalizadores para polimerización de α -olefinas ha originado un elevado número de patentes que, en muchas ocasiones, se solapan creando numerosos conflictos administrativos que causan grandes gastos económicos y exigen arduas negociaciones para solventarlos.

³⁴ Story, B. A.; Knight, G. W.; in *Proceedings of Metcon '93, Catalysts Consulting, Spring House, PA, 1993*, 112.

C. SÍNTESIS DE COMPLEJOS CIRCONOCENO ANSA-INDENILO

1. Evolución de la estructura de los complejos metalloceno

Una de las principales razones por las que los catalizadores metalloceno han alcanzado tanto interés científico reside en el descubrimiento de la estereoselectividad que introducen en la polimerización de propileno, que puede conducir a la obtención de materiales que hasta entonces había sido imposible preparar. La química organometálica permite la preparación de una gran cantidad de complejos metalloceno, con diferentes tipos de sustituyentes, y las empresas petroquímicas han mostrado en los últimos años un notable interés por este tipo de compuestos, no para sustituir los catalizadores clásicos Ziegler-Natta utilizados para la producción industrial de polipropileno isotáctico, sino debido a que con los catalizadores metalloceno se puede obtener polipropileno de controlada estereorregularidad y con un estrecho rango de pesos moleculares. Los catalizadores metalloceno podrán dar lugar a polipropilenos de baja isotacticidad confiriendo al polímero baja cristalinidad y, por lo tanto, bajo punto de fusión, pudiendo llegar a sustituir a los polímeros poliestireno y PVC en todos sus campos de aplicación.³⁵ La evolución de la estructura de los sistemas metalloceno con el objetivo de mejorar el control de la estereorregularidad del polímero queda reflejada en la figura 1.11. Como se puede observar se ha ido incrementado la complejidad de estos sistemas con el fin de alcanzar este control.

Los catalizadores metalloceno descritos en esta parte de la Memoria son complejos *ansa*-bis-indenilo de circonio con puentes SiMe_2 y sustituidos en posición 3. A continuación, se describirán las síntesis propuestas en la literatura científica para obtener complejos análogos, así como aquellos sustituidos en posición 2.

³⁵ a) Resconi, L.; Jones, R. L.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A.; *Organometallics*, **1996**, 15, 998. b) Grasmeder, J. R.; *Proceedings of New Plastics '98*; London, **1998**.

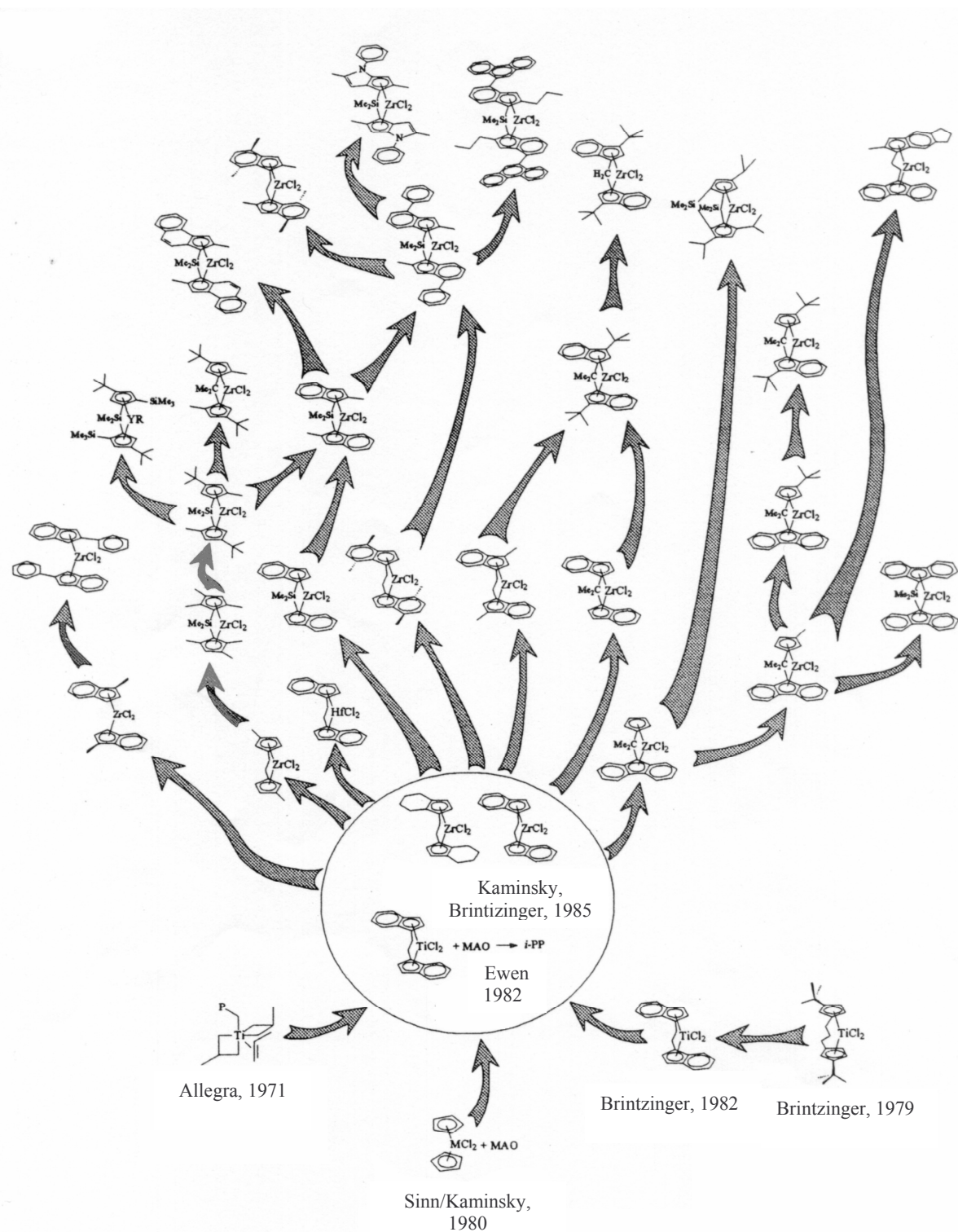


Figura 1.11: Evolución de la estructura de los catalizadores metalloceno hacia un mejor control de la estereorregularidad del polipropileno

2. Síntesis de indenos

Los indenos son muy utilizados como precursores para la obtención de complejos circonoceno destinados a la polimerización de α -olefinas. Los indenos sintetizados se encuentran sustituidos en distintas posiciones para obtener, como fin, un control de la estereorregularidad de los polímeros y de su peso molecular. Un tipo muy especial de indeno es aquel que presenta un puente uniendo dos grupos indeno, denominados *ansa*-bis-indeno. Los puentes más utilizados son: SiMe_2 , C_2H_4 , CH_2 y CMe_2 .

2.1. Síntesis de indenos sustituidos en posición 3

Existen muchas rutas sintéticas para la obtención de indenos sustituidos que involucran la formación de un anillo de cinco miembros, a partir de un precursor bencénico (metodología Friedel Crafts) seguido por una reducción para la formación del indeno,³⁶ o mediante una ciclación de un catión alílico fenil sustituido. Sin embargo, las reacciones más habituales utilizan como productos de partida indeno o indanona (figura 1.12).³⁷

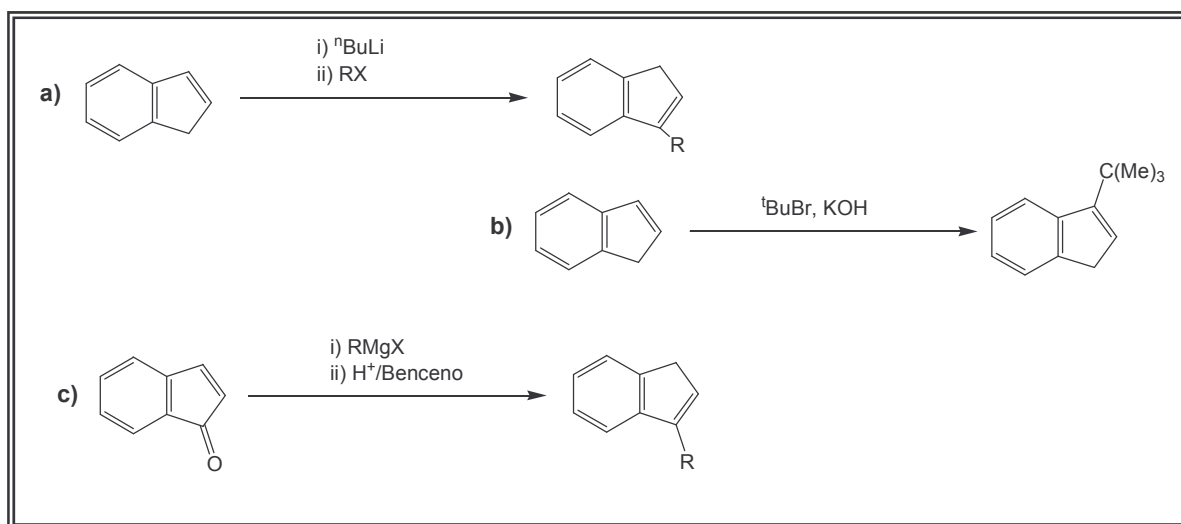


Figura 1.12: Rutas de síntesis más habituales para la obtención de indenos sustituidos a partir de indeno o indanona

³⁶ House, H. O.; McDaniel, X. C.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 42, 2155.

³⁷ a) Greifentein, L. G.; Lambert, J. B. M.; Nienhuis, R. J.; Fried, H. E.; Paganini, G. A.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 46, 5125. b) Davidson, A.; Rakita, P. E.; *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 407. c) Dehmoltz, E. V.; Bollmann, C.; *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5773.

- Reacción de litación con $^n\text{BuLi}$ para, posteriormente, añadir el haluro de alquilo como agente electrófilo dando lugar a la formación del indeno y del haluro del litio correspondiente como subproducto.
- La electrofilia del $^t\text{BuBr}$ es suficiente para conseguir la sustitución en posición 3 del indeno.
- El ataque de un carbanión a la indanona y su posterior deshidratación es la técnica más usada para la obtención de indenos sustituidos en posición 3.

2.2. Síntesis de derivados *ansa*-bis-indeno simétricos sustituidos en posición 3

Los derivados *ansa*-bis-indeno más importantes son aquellos que poseen puentes CMe_2 , CH_2 , SiMe_2 y CH_2CH_2 .³⁸

Puentes CMe_2 (figura 1.13):³⁹

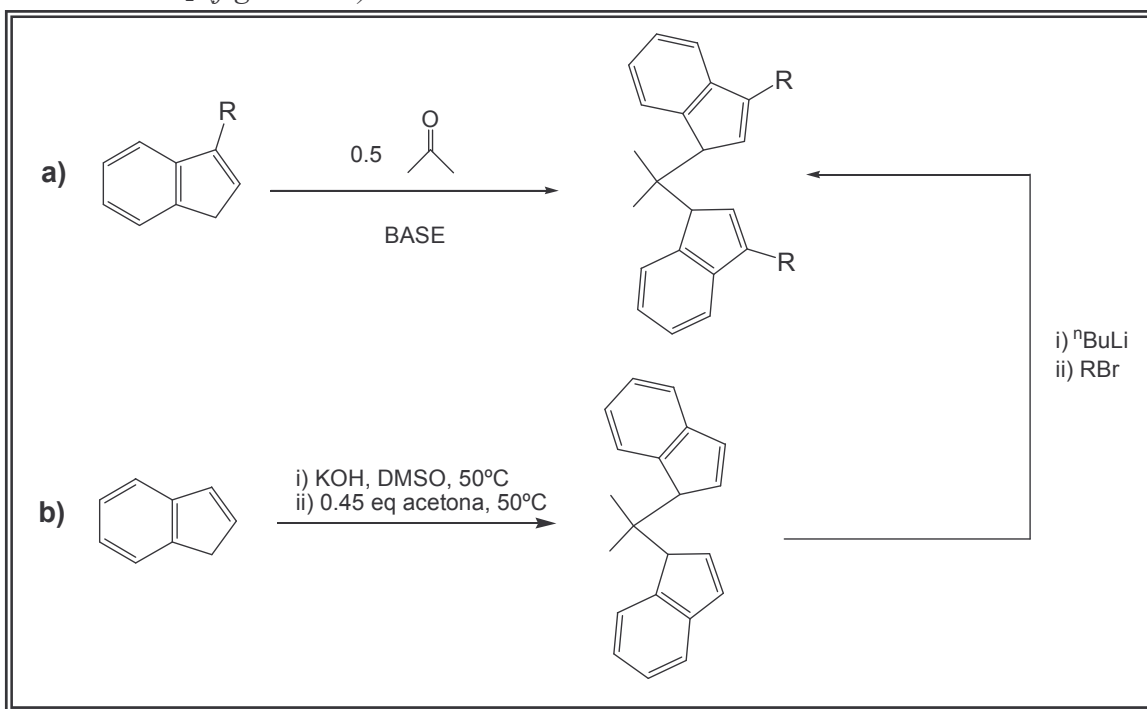


Figura 1.13: Rutas sintéticas para la obtención de derivados *ansa*-bis-indeno con puentes CMe_2

³⁸ Resconi, L.; Caballo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F; *Chem Rev.* **2000**, 100, 1153.

³⁹ Balboni, D.; Moscardi, G.; Baruzzi, G.; Braga, V.; Camuratti, I.; Piemontesi, F.; Resconi, L.; Ninfant'ev, I. E.; Venditto, V.; Antinucci, S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2010.

- a) La síntesis fue realizada por primera vez por Nifant'ev.⁴⁰ La síntesis se consigue mediante una condensación de indeno con acetona catalizada mediante una base.
- b) Síntesis de 2,2-bis(1-isopropil-3-indenil)propano a partir de indeno para, después, convertirlo en el dianión y alquilarlo con 2-bromopropano.

Puentes CH_2 (figura 1.14):³⁸

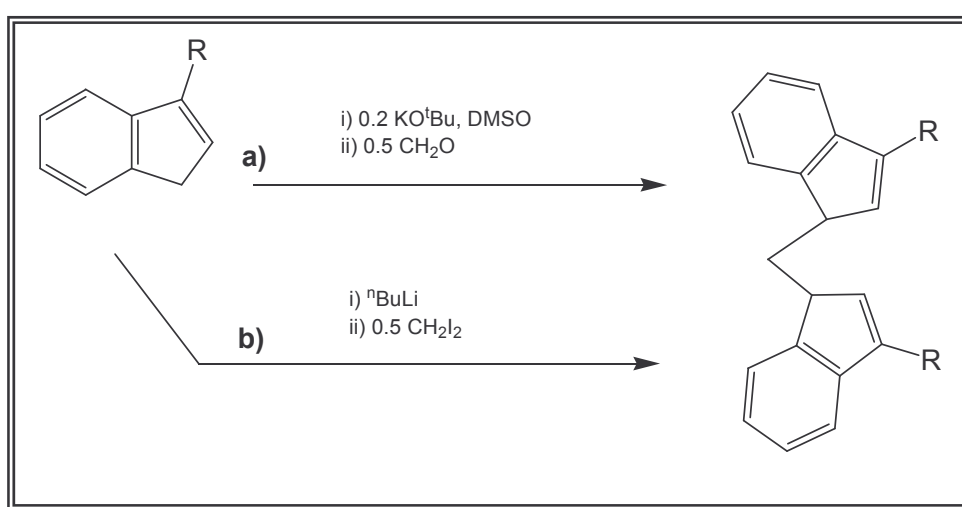


Figura 1.14: Rutas sintéticas para la obtención de derivados *ansa*-bis-indeno con puentes CH_2

- a) Utilización de una base fuerte como el KO^tBu para posteriormente añadir CH_2O .
- b) Litiación con $n\text{BuLi}$ y posterior adición de CH_2I_2 . Se obtienen rendimientos muy bajos.

⁴⁰ Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Kuz'mina, L.G.; Luzikov, Y. N.; Sitnikov, A. A.; Sizan, O. E.; *Síntesis*, **1997**, 469.

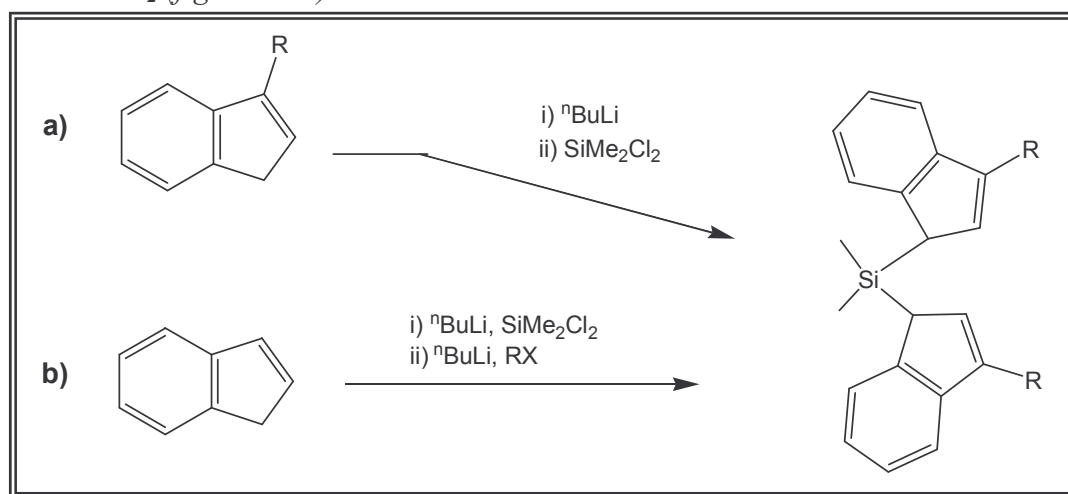
Puentes SiMe₂ (figura 1.15):³⁸

Figura 1.15: Rutas de síntesis para la obtención de derivados *ansa*-bis-indeno con puentes SiMe₂.

- Partiendo del indeno sustituido en posición 3 se procede a la litación y a la adición de SiMe₂Cl₂, obteniendo como subproducto de reacción LiCl. El indeno sustituido en posición 3 necesita de una purificación previa.
- Como producto de partida se utiliza indeno, procediendo a la formación del *ansa*-bis-indeno por la adición de SiMe₂Cl₂, para posteriormente litar y añadir un exceso del haluro de alquilo correspondiente.

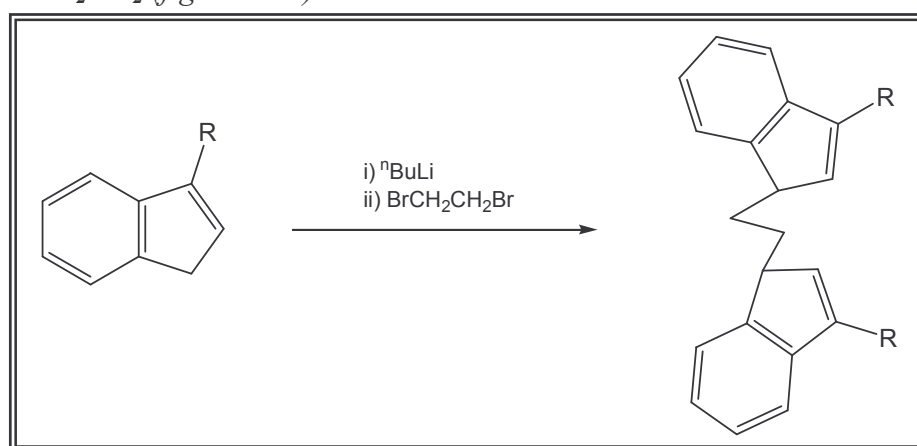
Puentes CH₂CH₂ (figura 1.16):⁴¹

Figura 1.16: Ruta de síntesis para los derivados *ansa*-bis-indeno con puentes CH₂CH₂

⁴¹ Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Lehtonen, A.; Eklhom, P.; Näsman, J. H.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 181.

Puentes asimétricos:

Actualmente, se está estudiando la influencia de la sustitución del puente en los complejos *ansa*-bis-indenilo de circonio. La ruta de síntesis que se utiliza para puentes asimétricos aparece en la figura 1.17.⁴²

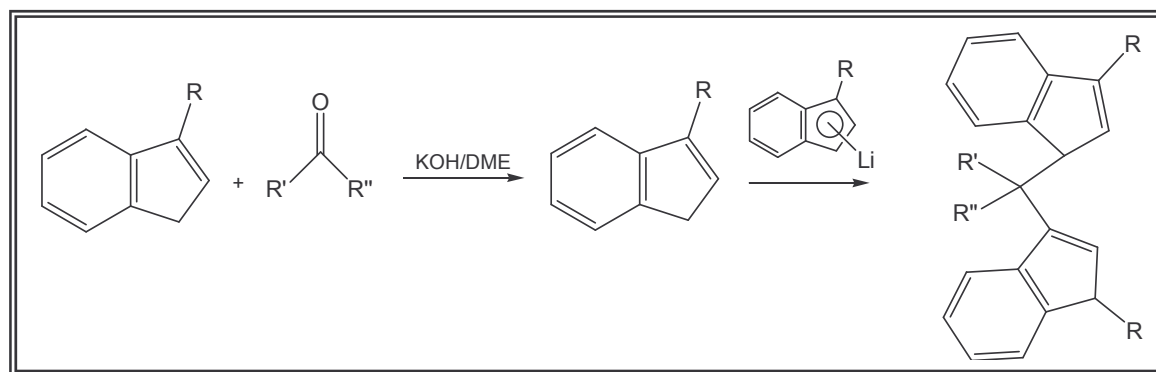


Figura 1.17: Ruta de síntesis par la obtención de derivados *ansa*-bis-indeno con puentes asimétricos

3. Complejos *ansa*-bis-indenilo simétricos de circonio con puentes SiMe₂

3.1. Síntesis general de metallocenos

Los cuatro métodos de síntesis más utilizados para la obtención de los complejos metalloceno aparecen a continuación (figura 1.18):⁴³

⁴² Dang, V. A.; Yu, L.-C.; Balboni, D.; Dall'Occo, T.; Resconi, L.; Mercandelli, P.; Monet, M.; Sironi, A.; *Organometallics*, **1999**, 19, 18.

⁴³ a) Nifant'ev, I.E.; Ivchenko, P.V.; *Organometallics*, **1997**, 16, 713. b) Erker, G.; Aulbach, H.; Knickmeier, M.; Wingbermühle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590. c) Halterman, R. L.; Schumann, H.; Dübner, F.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 12, 604.

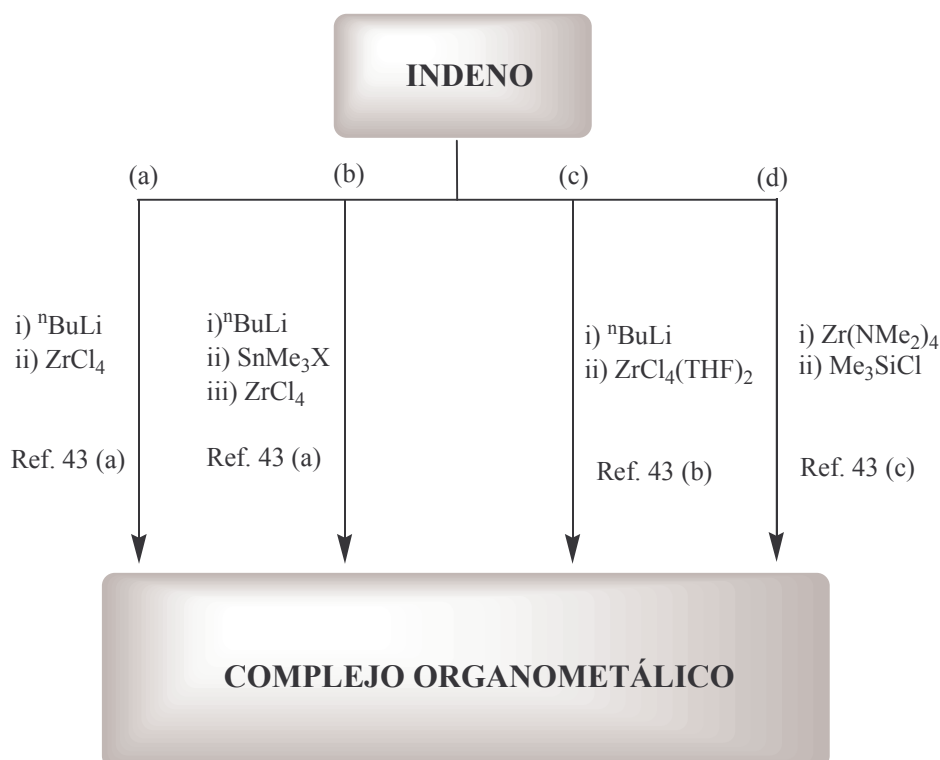


Figura 1.18: Rutas de síntesis para la obtención de complejos metalloceno

Los métodos a) y c) son los métodos más utilizados para la obtención de metallocenos de circonio. El método d) necesita de precursores muy puros, mientras que el método b) consigue mayores rendimientos.

3.2. Revisión de complejos *ansa*-bis-indenilo simétricos de circonio con puentes SiMe₂ y sustituidos en posición 2 ó 3

Hasta la actualidad, se ha descrito la preparación de trece complejos *ansa*-bis-indenilo simétricos de circonio con puentes SiMe₂, sustituidos en posición 2 ó 3, todos ellos sintetizados con el objetivo de conseguir un mayor control sobre la estereorregularidad del polipropileno (figura 1.19).⁴⁴

⁴⁴ a) Spaleck, W.; Antber, M.; Rohrmann, M.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1347. b) Spaleck, W.; Küber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E.; *Organometallics*, **1994**, 13, 954. c) Kashiva, N.; Cojo, S.; Imuta, J.; Tsutsui, T. *In Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Kaminsky, W., Ed.;

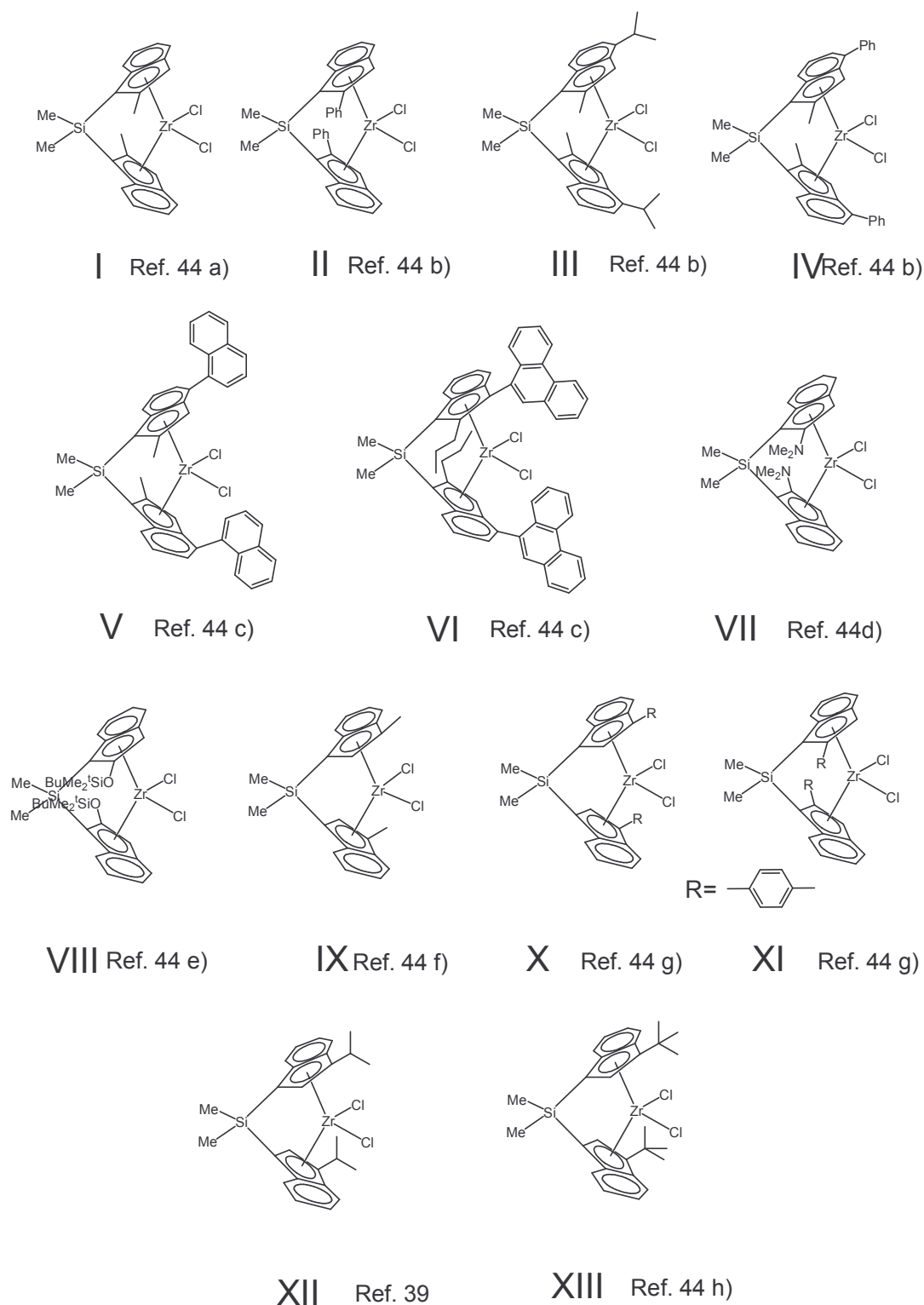


Figura 1.19: Complejos de circonio *ansa*-bis-indenilo simétricos

Springer-Verlag: Berlin, **1999**; p 30. d) Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 3074. e) Leino, R.; Luttikhedde, H.; Wilen, C-E.; Sillanpää, R.; Näsmän, J. H.; *Organometallics*, **1996**, 15, 2450. f) Spaleck, W.; Antber, M.; Börm, L.; Röhrmann, Jürgen, Lüker, H.; ES 2116,263, **1998**. g) Ion, S. C.; Park, J-W.; Jung, H- S.; Song, H.; Park, J. T.; Woo, S.I.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 149. h) Ewen, J.A.; *US 5459,117*, **1995**.

D. ESTUDIO DEL MECANISMO DE ACTIVACIÓN DE METALOCENOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV/VIS

Una de las mayores preocupaciones en el ámbito académico de la química de metallocenos, durante los últimos años, ha sido la identificación y caracterización de las especies involucradas en la activación por el MAO de los catalizadores para la polimerización de olefinas.⁴⁵

La espectroscopia Uv/Vis permite obtener una valiosa información acerca de los efectos electrónicos que influyen sobre estos procesos. En concreto, el interés se centra en su aplicación en la detección de las transiciones debidas a la transferencia de carga que tiene lugar entre los ligandos y el metal.⁴⁶ Según la teoría de orbitales moleculares, la transferencia de carga ocurre entre el orbital molecular HOMO, el cual está basado prácticamente en los ligandos, y el orbital molecular LUMO que posee carácter del metal.⁴⁷ La técnica de Uv/Vis se presenta muy útil para el seguimiento de las diferentes transformaciones de las especies metalloceno hacia su activación a bajas concentraciones de catalizador y altas relaciones Al/Zr, condiciones muy próximas a las condiciones reales de polimerización. Los ligandos aromáticos unidos a metales presentan bandas de absorción entre 300-800 nm, características de procesos de transferencia de carga. Esto unido a que el cocatalizador MAO no muestra ninguna absorción en este rango, hace que la técnica Uv/Vis posea todo lo necesario para un adecuado estudio del mecanismo de activación.

1. Identificación de las especies intermedias en la activación del metalloceno modelo $\text{rac}[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$

La activación de $\text{rac}[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ con MAO ha sido objeto de multitud de estudios usando como técnica de identificación la espectroscopia Uv/Vis.⁴⁸ La formación

⁴⁵ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R.; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 296.

⁴⁶ Denney, R.; *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons. New York, **1987**.

⁴⁷ Mäkelä, N. I.; Knunttuila, H. R.; Linnoletti, M.; Pakkanen, T. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1, 91.

⁴⁸ Pèdeutour J-N.; Radhakrishnan J.; Cramail H. ; Deffieux, A.; *Polym. Int.* **2002**, 973.

de distintas especies circonoceno con la variación de la relación Al/Zr ha sido observada mediante esta técnica (figura 1.20):

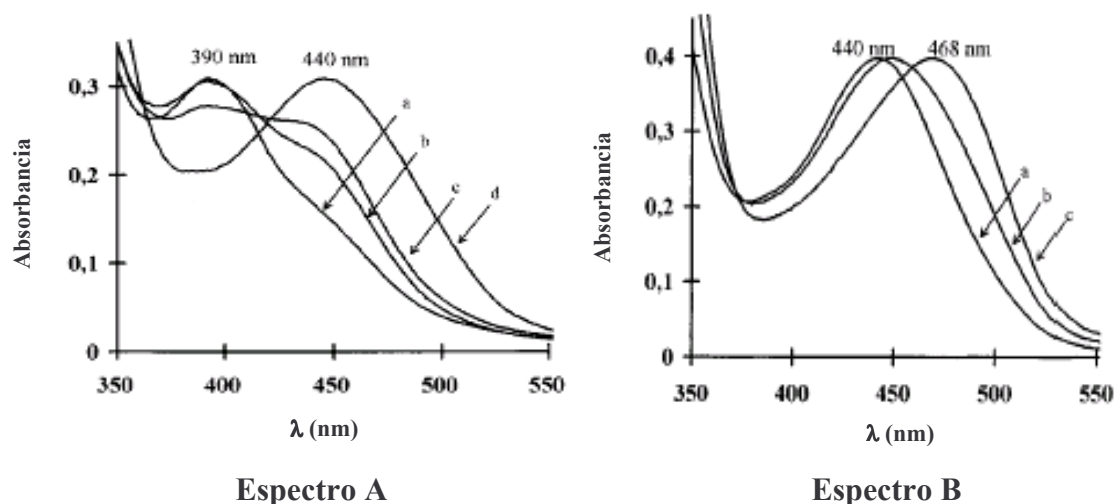


Figura 1.20: Uv/Vis de la especie $\text{rac}[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ en tolueno a 20°C en presencia de MAO en una relación Al/Zr. Espectro A: (a) 30 (b) 50 (c) 70 (d) 140. Espectro B: (a) 140 (b) 500 (c) 2000

Se observan las siguientes especies:

- $\text{Al/Zr}=30$: Permite la formación de una nueva especie (I) con un máximo de absorción (λ_{max}) a 396 nm, produciéndose un desplazamiento hipsocrómico de la señal del complejo original ($\lambda_{\text{max}}=427$ nm). *Deffieux y col.* proponen la sustitución de un ligando cloruro por un grupo metilo provocando un aumento en la densidad electrónica sobre el metal y desplazando la señal en el espectro hacia energías más altas (figura 1.22).
- $30 < \text{Al/Zr} < 140$: Se produce un desplazamiento batocrómico de la señal, hacia una λ_{max} de 440 nm, lo que corresponde a una importante disminución de la densidad de carga sobre el metal, lo que podría esperarse de la formación de una especie catiónica (II) al extraer un segundo ligando cloruro.

- $140 < Al/Zr < 500$: Se está produciendo una transición entre la especie cuya $\lambda_{\max}=440$ nm y una nueva especie de $\lambda_{\max}=470$ nm, que correspondería con la especie catalíticamente activa (III), estabilizada con $AlMe_3$, presente en el MAO.
- $Al/Zr=2000$: Se obtiene exclusivamente la especie activa (III). Al introducir grandes cantidades de MAO se produce la formación de la especie catiónica, estabilizando considerablemente tanto el HOMO como el LUMO. La estabilización es más pronunciada para el LUMO disminuyendo la diferencia de energía entre ellos y provocando la absorción de energía a λ mayores (figura 1.21).

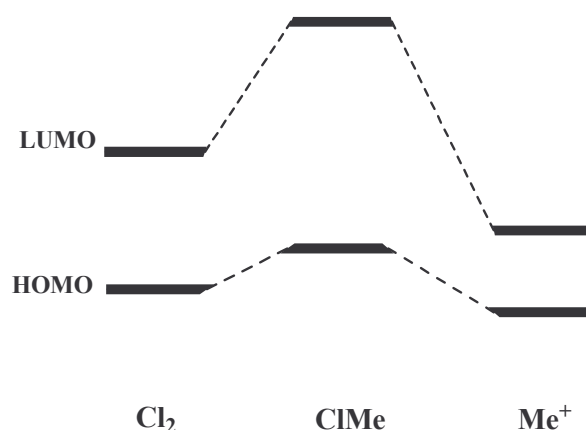


Figura 1.21: Representación esquemática de la relación de los orbitales frontera para las especies intermedias en la activación del metaloceno

En la figura 1.22 aparecen, a modo de resumen, las especies propuestas como intermedias en la activación del metaloceno hacia la formación del catalizador.

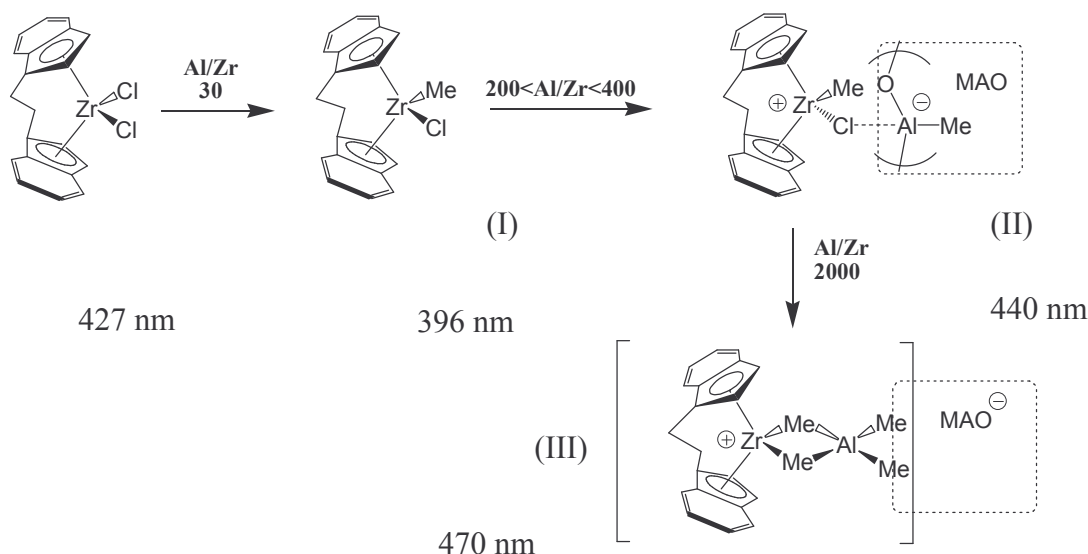


Figura 1.22: Especies intermedias en la activación del metalloceno

2. Estudio de la influencia del cocatalizador. Envenenamiento del metalloceno modelo $\text{rac}[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$

Deffieux y col.⁴⁹ llevaron a cabo la síntesis de la especie $\text{rac}[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\}(\text{CH}_3)_2]$, para su comparación con la especie que se postula como monometilo (I) que aparece con una λ_{max} de 396 nm. La especie dimetilo presenta un espectro cuya λ_{max} aparece a 367 nm, distinta a la especie monometilo intermedia en el proceso de activación.

La especie dimetilo puede ser activada directamente con MAO a bajas relaciones Al/Zr (150), obteniendo una especie activa cuya λ_{max} se encuentra a 439 nm. Esto, en comparación con la cantidad de MAO que necesita la especie dicloruro para ser activada ($\text{Al/Zr}=2000$), cuya $\lambda_{\text{max}}=470 \text{ nm}$, sugiere la posibilidad de un envenenamiento del catalizador dicloruro a bajas relaciones Al/Zr.

⁴⁹ a) Pèdeutour, J-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 176, 87. b) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1451. c) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1459. d) Pèdeutour, J-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 174, 81.

La explicación a estas experiencias ha sido dada por Rytter y col.⁵⁰ Proponen que en la estructura del MAO, $\text{Me}_{6m}\text{Al}_{4m}\text{O}_{3m}$ ($m=2-4$), algunos puentes metilos son los principales responsables de la activación del circonoceno. En el primer paso hacia la activación de la especie dicloruro, se produce una sustitución de un Cl por un Me, dando lugar a la especie monometilo. Posteriormente, se produce la formación de un intermedio electrónicamente deficiente, que absorbe a 440 nm y que no es activo en polimerización. Se propone la existencia de una interacción fuerte entre un ligando cloruro atrapado por el MAO y el centro de circonio. La adición de grandes cantidades de MAO comercial rompe la interacción entre el circonoceno y el “MAO-Cl” y desplaza el equilibrio hacia la formación de la especie activa (III). Esto no ocurre con la especie dimetilo que no posee un grupo Cl que pueda provocar el envenenamiento, necesitando una cantidad de Al mucho menor.

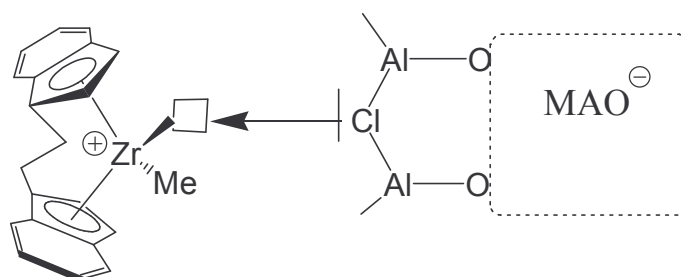


Figura 1.23: Hipotética estructura para la especie envenenada inactiva a 440 nm

Por otro lado, para estudiar la posibilidad de que el TMA produzca también algún tipo de envenenamiento de la especie dicloruro, se eliminó casi en su totalidad el TMA del MAO comercial (hay que señalar que, incluso con tratamiento severos, es imposible una eliminación completa del MAO comercial).⁵¹ Al adicionar MAO(-TMA) sobre la especie dicloruro a bajas relaciones Al/Zr se produce un desplazamiento de la banda de $\lambda_{\text{max}}=427$ nm a 396 nm, esperada para la formación de la especie monometilo. La adición de mayor cantidad de MAO(-TMA) hacia relaciones Al/Zr próximas a 200 provoca la formación de una especie deficiente en electrones cuyo máximo de absorción se encuentra a 440 nm, la cual presenta una actividad en polimerización equivalente a la encontrada para la especie

⁵⁰ Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J.; Ott, M.; Rytter, E.; Stovneng, J. A.; *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3106.

⁵¹ Barron, A. R.; *Organometallics*, **1995**, 14, 3581.

dicloruro activada con MAO comercial a relaciones Al/Zr de 2000 ($\lambda_{\text{max}}=470$ nm). Cuando sobre la especie a 440 nm, obtenida con MAO(-TMA), se adiciona TMA se produce una transición hacia la especie que aparece a 470 nm formada con MAO comercial. Por otra parte, utilizando exclusivamente TMA como cocatalizador, en ningún momento se produce la formación de la especie activa: a relaciones Al/Zr=6 se produce la monoalquilación de la especie dicloruro, mientras que utilizando Al/Zr=3000 se forma una especie cuyo máximo aparece a 367 nm y que corresponde a la especie dimetilo.

La explicación de la baja relación Al/Zr necesaria para la activación del metalloceno con MAO(-TMA) es dada por *Tritto y col.*⁵², que la justifican debido a un cambio en la estructura del MAO al eliminarse el TMA, provocando una recondensación de las estructuras oligoméricas del MAO. Esto produce la formación de un mayor número de puentes metilo, en el MAO, que dan lugar a pares iónicos del tipo $[\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrMe}^+(\mu\text{-Me)MAO}^-]$, que serían más activos que las especies (III) descritas anteriormente.

3. Estudio de la variación de la estructura del metalloceno en la activación de las especies metalloceno

Los metallocenos pueden presentar diversas estructuras, modificando los anillos Cp, incorporando puentes e incluso introduciendo algún sustituyente en los anillos Cp.

Mäkelä y col.^{47,53} han realizado una serie de estudios referentes a la influencia de la variabilidad de los ligandos en los complejos metalloceno.

⁵²Tritto, I. ; Meàlares, C.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3963.

⁵³a) Wieser, U.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H.; Mäkelä, N. I.; Knuuttila, H. R.; Leskela, M.; *Organometallics* **2002**, 21, 541. c) Mäkelä-Vaarne, N. I.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 9, 3395. d) Mäkelä-Vaarne, N. I.; Knuuttila H. R.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 11, 3854. e) Mäkelä-Vaarne, N.; *Academic Dissertation, Helsinki*, **2003**.

3.1. Influencia de la introducción de un puente en complejos bis-ciclopentadienilo y bis-indenilo

En la tabla 1.1, aparecen las λ_{\max} para una serie de complejos *ansa* y no *ansa* circonoceno. Para los complejos (1-3) se produce una mínima variación en el máximo de absorción al introducir un puente del tipo (CMe₂) o (SiMe₂), mientras que para los complejos (4-6) sí se produce una variación más pronunciada.

Tabla 1.1: λ_{\max} para complejos metallocenos puentes y no puentes

COMPLEJO		λ_{\max}
[ZrCp ₂ Cl ₂]	(1)	333
[Zr{Me ₄ C ₂ Cp ₂ }Cl ₂]	(2)	345
[Zr{Me ₂ SiCp ₂ }Cl ₂]	(3)	356
[Zr{Ind} ₂ Cl ₂]	(4)	385
[Zr{Me ₄ C ₂ Ind} ₂ Cl ₂]	(5)	426
[Zr{Me ₂ SiInd} ₂ Cl ₂]	(6)	444

En los complejos metalloceno no *ansa* (1) y (4) existe una libre rotación de los anillos ciclopentadienilo. La rotación de los anillos provoca una variación en la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO, que se presenta más pronunciada en el caso de los complejos indenilos en los que la rotación de los anillos influye, drásticamente, en el solapamiento de los orbitales (figura 1.24).

El orbital HOMO se forma, esencialmente, de una combinación de los orbitales π llenos del anillo indenilo con un orbital 4d_{xy} vacío del metal. Este orbital es desestabilizado por la rotación del anillo indenilo, que reduce la efectividad del solapamiento. Por otro lado, el orbital LUMO está formado, prácticamente, por el orbital vacío 4d_{x²-y²} del circonio, que solapa con los orbitales p de los grupos dadores Cl, por lo que es menos afectado por la orientación de los ligandos. Debido a la desestabilización del HOMO, la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO disminuye al aumentar los valores del ángulo de torsión, provocando un desplazamiento batocrómico en el espectro. Al introducir un puente

en un anillo indenilo se produce una orientación lateral del ligando (aproximadamente 150°) provocando un peor solapamiento y por lo tanto desplazando la señal a energías más bajas.

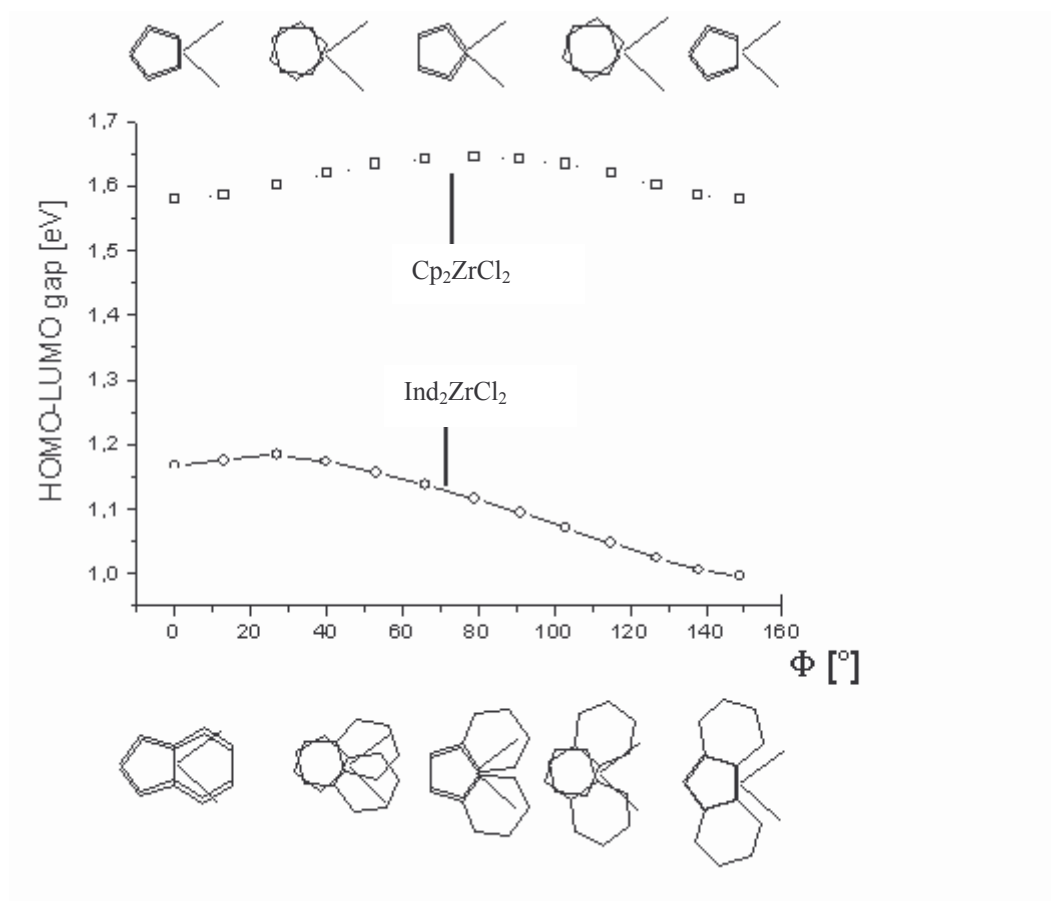


Figura 1.24: Diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO en función del ángulo de torsión interanular (Φ) para los derivados ZrCp_2Cl_2 y $\text{Zr(Ind)}_2\text{Cl}_2$

Toda esta explicación va a justificar por qué los complejos *ansa*-indenilo presentan mayores actividades que los complejos no *ansa* y *ansa*-bis-ciclopentadienilo. Los complejos de tipo *ansa*-indenilo van a poseer una mayor deficiencia de carga sobre el metal derivando en una mayor actividad en polimerización.

3.2. Influencia de la modificación en la estructura de los complejos *ansa-indenilos*. Introducción de sustituyentes e hidrogenación de los anillos

Las modificaciones que sufren los orbitales moleculares HOMO y LUMO con los cambios en las estructuras de los metallocenos quedan reflejadas en la figura 1.25.

- A) *Introducción de sustituyentes en posición 2*: Los orbitales HOMO y LUMO se desestabilizan. Al introducir un sustituyente se produce un aumento de la donación de electrones del ligando ciclopentadienilo al metal desestabilizando el HOMO. La energía del LUMO es naturalmente dependiente de la deficiencia electrónica del metal, por lo que al introducir el sustituyente se produce una desestabilización del orbital.
- B) *Hidrogenación*: Se produce una estabilización del HOMO y una desestabilización del LUMO debido al cambio en la estructura del complejo.
- C) *Introducción de sustituyentes en posición 3*: Se produce la desestabilización del HOMO y la estabilización del LUMO. La desestabilización del HOMO es debido a la distorsión de la geometría provocando un peor solapamiento entre orbitales, mientras que la estabilización del LUMO sugiere un incremento en la deficiencia electrónica del metal debido a una interacción entre el circonio y el sustituyente.

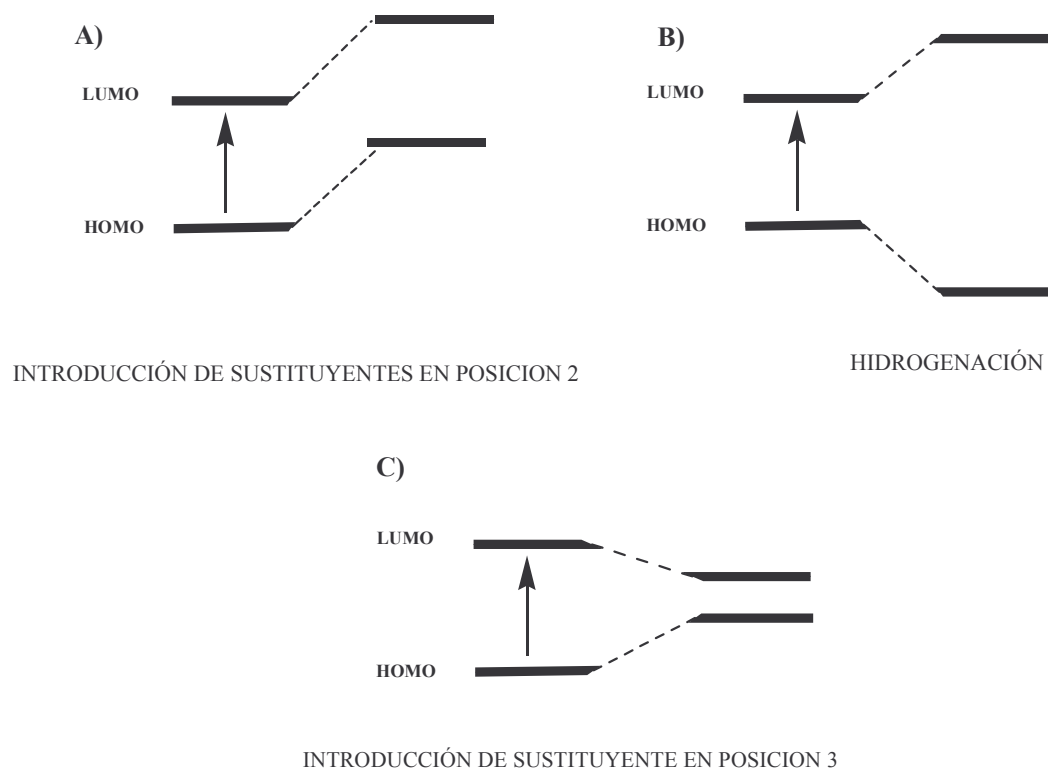


Figura 1.25: Influencia del cambio de la estructura de los complejos *ansa*-bis-indenilo en la desestabilización de los orbitales HOMO y LUMO: a) Sustitución en posición 2. b) Hidrogenación del anillo. c) Sustitución en posición 3

Discusión de Resultados

✓ OBJETIVO

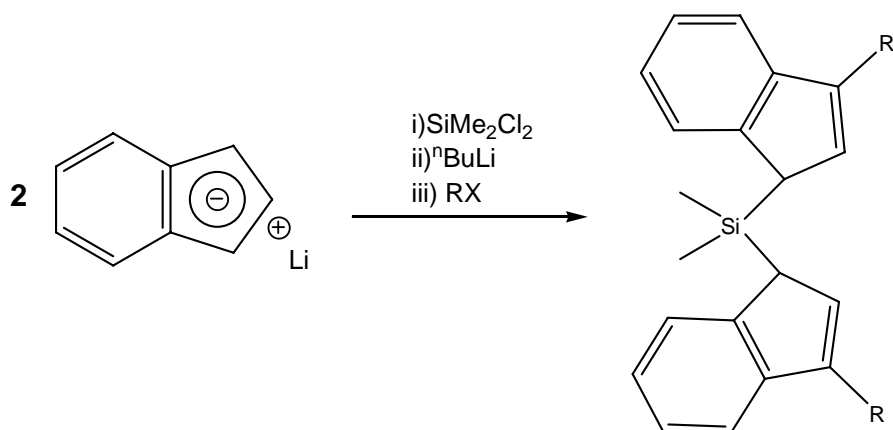
El objetivo primordial de este capítulo es la obtención de catalizadores metalloceno muy activos en polimerización de etileno y que además den lugar a polímeros de etileno con bajos pesos moleculares, evitando la utilización de hidrógeno.

A. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS ANSA-BIS-INDENO: $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ R=CH₃ (1), CH₂CH₃ (2), CH₂CH₂CH₃ (3), CH₂CH₂CH₂CH₃ (4), Y CH₂C₆H₅ (5).

Se ha llevado a cabo la síntesis de cinco derivados *ansa*-bis-indeno simétricos, sustituidos en posición 3 por distintos sustituyentes (Me, Et, Pr, Bu y Bz), así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (¹H-RMN) y espectrométricas (MS).

1. Síntesis de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ R=CH₃ (1), CH₂CH₃ (2), CH₂CH₂CH₃ (3), CH₂CH₂CH₂CH₃ (4), y CH₂C₆H₅ (5).

La adición de SiMe₂Cl₂ sobre una disolución de “[Li(C₉H₇)]” en Et₂O, en proporción molar 1:2, conduce a la formación de [Me₂Si(C₉H₇)₂], después de 15 horas de reacción a temperatura ambiente. Posteriormente, se procede a la litiación del compuesto con ⁿBuLi en Et₂O, seguida de la adición del haluro de alquilo correspondiente: CH₃I para (1), CH₃CH₂Br para (2), CH₃CH₂CH₂Br para (3), CH₃CH₂CH₂CH₂Br para (4) y C₆H₅CH₂Br para (5), dando lugar, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a una mezcla de isómeros para los ligandos (1-5), según la ecuación 1.1.



RX	CH ₃ I	CH ₃ CH ₂ Br	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	C ₆ H ₅ CH ₂ Br
R	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅

Ecuación 1.1

Si se utiliza una proporción molar 1:2 de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ con respecto al haluro de alquilo correspondiente, se forma, además del ligando disustituido deseado, gran proporción del ligando monosustituido, necesitando de una separación cromatográfica. Este problema se solventó usando una proporción molar 1:4, consiguiendo la formación del ligando disustituido en alto rendimiento y eliminando el exceso del haluro de alquilo a vacío. Este método no se pudo utilizar para la síntesis del ligando (5), debido al alto punto de ebullición del $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, que dificulta su eliminación mediante vacío. Por lo tanto, se llevó a cabo una purificación mediante cromatografía, utilizando como fase estacionaria sílica-gel y como diluyente una mezcla de hexano: CH_2Cl_2 1:1.⁵⁴

⁵⁴ Wild F. R. P.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 71.

Estos compuestos pueden presentar tres isómeros de posición (figura 1.26).

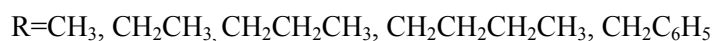
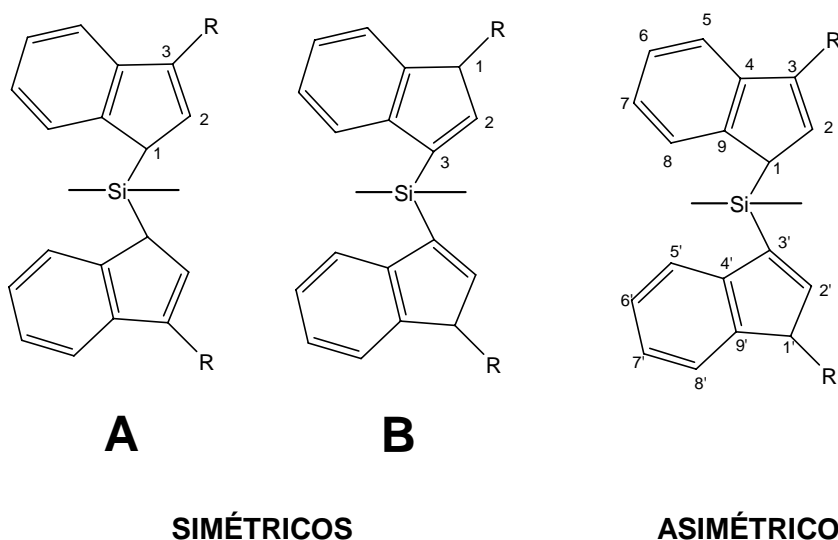


Figura 1.26: Isómeros de posición para los ligandos (1-5)

Los derivados (1-5) son solubles en disolventes orgánicos como THF, Et_2O , tolueno, hexano y pentano.

2. Caracterización de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R} = \text{CH}_3$ (1), CH_2CH_3 (2), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (3), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (4), y $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (5).

La interpretación de los espectros de ^1H -RMN para los derivados (1-5), realizados en CDCl_3 , posee una marcada dificultad, debido a la posibilidad de la existencia de distintos isómeros. Siendo las condiciones de síntesis de todos los compuestos iguales, y estudiando los datos obtenidos en ^1H -RMN de la proporción de los isómeros, en todos los casos existe una aleatoriedad en la distribución de los mismos. Sin embargo, en todos ellos aparece como mayoritario el isómero simétrico A en su forma meso. Esto se confirma por la existencia en el espectro ^1H -RMN de dos señales singlete para los metilos del puente, una señal doblete para los protones en posición 1 a campo alto, por la influencia del Si, y una señal doblete para los protones en posición 2 de tipo olefinico.

Los datos de ^1H -RMN para el isómero simétrico A, en su forma meso, de los derivados (1-5) quedan recogidos en la tabla 1.2:

Tabla 1.2

Derivado	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(1)	0.10 (s, 3H), 0.14 (s, 3H) 0.82 (m, 6H) 3.56 (d, 2H, J=1.8 Hz) 6.82 (d, 2H, J=1.8 Hz) 7.11-7.37 (grupo de multipletes, 8H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -CH ₃ H ₁ H ₂ H ₅ -H ₈
(2)	0.19 (s, 3H), 0.33 (s, 3H) 0.90 (m, 6H) 1.34-2.74 (grupo de multipletes, 4H) 3.59 (d, 2H, J=1.8 Hz) 6.96 (d, 2H, J=1.8 Hz) 7.10-7.50 (grupo de multipletes, 8H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₃ H ₁ H ₂ H ₅ -H ₈
(3)	0.19 (s, 3H), 0.32 (s, 3H) 0.95 (m, 6H) 1.39-2.73 (grupo de multipletes, 8H) 3.50 (d, 2H, J=1.8 Hz) 6.98 (d, 2H, J=1.8 Hz) 7.10-7.50 (grupo de multipletes)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₁ H ₂ H ₅ -H ₈
(4)	0.22 (s, 3H), 0.08 (s, 3H) 0.95-2.73 (grupo de multipletes, 18H) 3.80 (d, 2H, J=1.8 Hz) 6.89 (d, 2H, J=1.8 Hz) 7.10-7.50 (grupo de multipletes, 8H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₁ H ₂ H ₅ -H ₈
(5)	0.16 (s, 3H), 0.13 (s, 3H) 2.72-3.00 (grupo de multipletes, 4H) 3.54 (d, 2H, J=1.8 Hz) 6.78 (d, 2H, J=1.8 Hz) 7.14-7.39 (grupo de multipletes, 18H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -CH ₂ C ₆ H ₅ H ₁ H ₂ H ₅ -H ₈ , -CH ₂ C ₆ H ₅

Para finalizar con la caracterización de los derivados (1-5) se han realizado sus espectros de masas. En la tabla 1.3 se recogen los datos espectrométricos.

Tabla 1.3

Ligando	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(1)	316	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-C}_9\text{H}_6)_2]^+$	3
	187	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-C}_9\text{H}_6)]^+$	100
	129	$[(3\text{-Me-C}_9\text{H}_6)]^+$	56
(2)	344	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Et-C}_9\text{H}_6)_2]^+$	5
	202	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Et-C}_9\text{H}_6)]^+$	100
	144	$[(3\text{-Et-C}_9\text{H}_6)]^+$	42
(3)	372	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Pr-C}_9\text{H}_6)_2]^+$	3
	216	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Pr-C}_9\text{H}_6)]^+$	100
	156	$[(3\text{-Pr-C}_9\text{H}_6)]^+$	23
(4)	400	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Bu-C}_9\text{H}_6)_2]^+$	3
	228	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Bu-C}_9\text{H}_6)]^+$	100
	59	$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$	55
(5)	468	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Bz-C}_9\text{H}_6)_2]^+$	2
	264	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Bz-C}_9\text{H}_6)]^+$	83
	91	$[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$	100

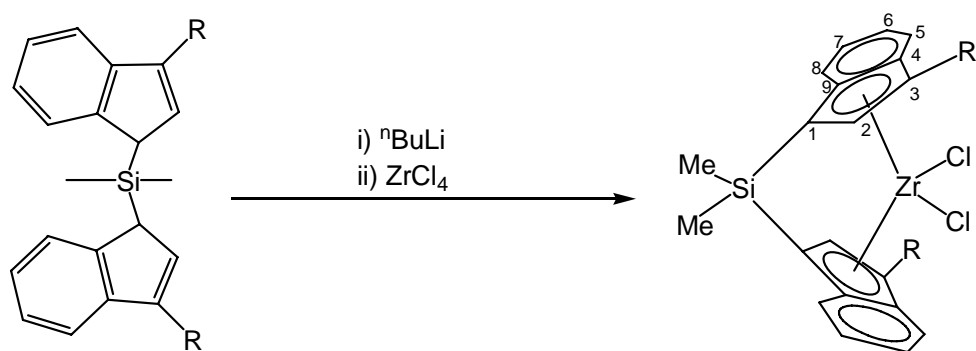
En todos los espectros se observa el pico base y el ión molecular en una abundancia relativa baja.

B. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS ANSA-BIS-INDENILO DE CIRCONIO: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\text{Cl}_2]$ R=CH₃ (6), CH₂CH₃ (7), CH₂CH₂CH₃ (8), CH₂CH₂CH₂CH₃ (9), Y CH₂C₆H₅ (10).

Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de cinco complejos *ansa*-bis-indenilo de circonio, a partir de los derivados (1-5) descritos con anterioridad.

1. Síntesis de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\text{Cl}_2]$ R=CH₃ (6), CH₂CH₃ (7), CH₂CH₂CH₃ (8), CH₂CH₂CH₂CH₃ (9), CH₂C₆H₅ (10).

La reacción del derivado (1-5) con ⁿBuLi en proporción molar 1:2, tras cuatro horas a temperatura ambiente, y la posterior adición de ZrCl₄, en proporción molar 1:1, suspendido en tolueno, conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de la especie (6-10) en forma de un sólido naranja cristalino, según la ecuación 1.2.

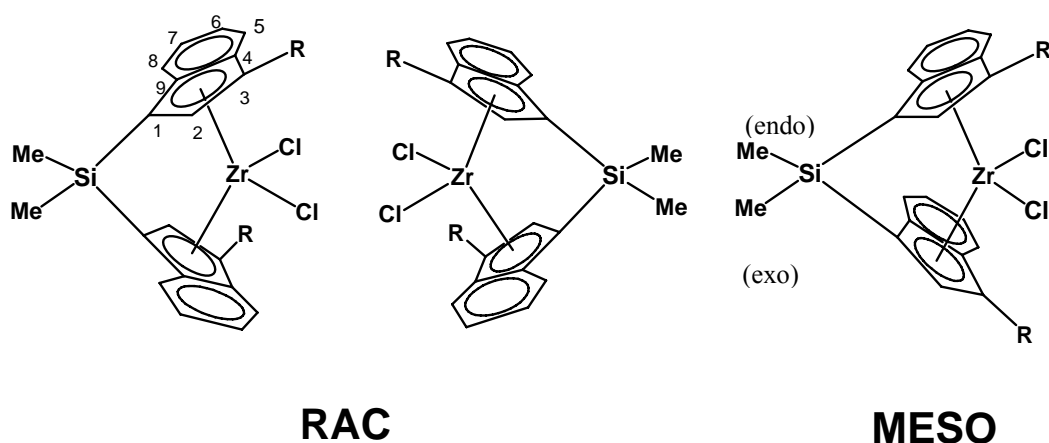


R=CH₃ (6), CH₂CH₃ (7), CH₂CH₂CH₃ (8), CH₂CH₂CH₂CH₃ (9), CH₂C₆H₅ (10)

Ecuación 1.2

Los productos obtenidos (6-10) son altamente inestables en presencia de aire y luz descomponiendo, lentamente, hacia una mezcla no caracterizada de color azul, por lo que deben ser mantenidos para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 , y evitando la exposición prolongada a la luz. Son solubles en disolventes orgánicos como THF, tolueno y, parcialmente, en Et_2O , siendo insolubles en disolventes más apolares como hexano y pentano. Conforme aumenta el número de carbonos en las cadenas alquílicas que sustituyen los anillos en posición 3, aumenta la solubilidad del complejo. El complejo que posee grupos bencilo como sustituyentes presenta, prácticamente, la misma solubilidad que la presentada por el complejo con grupos butilo.

Los complejos obtenidos poseen dos configuraciones posibles, de acuerdo a la situación de los anillos indenilos (figura 1.27). Si el complejo se encuentra en su forma meso, existirá un plano de simetría que contenga al átomo de silicio y al átomo de Zr, dando lugar a complejos de simetría C_s . Si por el contrario el complejo se muestra en su forma rac, pertenecerá al grupo de simetría C_2 , al poseer un eje C_2 que pasa por los átomos de Zr y de Si, y existirán dos enantiómeros.



$R=CH_3$ (6), CH_2CH_3 (7), $CH_2CH_2CH_3$ (8), $CH_2CH_2CH_2CH_3$ (9), $CH_2C_6H_5$ (10)

Figura 1.27: Posibles isómeros para los complejos (6-10)

Los complejos (6-10) se obtienen en su forma meso y rac, en distintas proporciones (tabla 1.4):

Tabla 1.4

Complejo	Relación rac:meso en %
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₃ (6)	55:45
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₃ (7)	71:29
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₂ CH ₃ (8)	38:62
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (9)	59:41
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ C ₆ H ₅ (10)	65:35

Anteriormente a este trabajo, se ha llevado a cabo la síntesis selectiva del isómero rac del compuesto $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH₃ (6) que se encuentra bajo patente.^{44f)} Este complejo en su forma rac proporciona elevadas actividades para polietileno y copolímero de etileno-1-olefina con una distribución estrecha de las masas molares (polidispersidad) en un intervalo ancho de masas molares, particularmente productos con masas molares elevadas, que sirvan para la elaboración mediante fundición inyectada y extrusión y que muestren particularmente una elevada aptitud al estirado de la masa fundida polímera, permitiendo la obtención de morfologías del grano muy diversas

en el producto, lo que abre diferentes posibilidades para el empleo de tales polvos de polietileno en procedimientos de sinterizado.

En este trabajo se aporta un método de síntesis distinto y con mayor rendimiento al utilizado bajo patente para la obtención del isómero rac del compuesto $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_3$ (6). Además, se aporta la obtención del complejo (6) en su forma meso. El complejo (6) en proporción rac:meso 55:45 aporta polímeros de etileno y copolímeros de etileno/ α -olefinas de bajo peso molecular, objetivo fundamental del trabajo realizado en este capítulo.

2. Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_3$ (6), CH_2CH_3 (7), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (8), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (9), y $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (10)

Para la caracterización de los complejos (6-10), se han realizado una gran variedad de experimentos de resonancia magnética nuclear unidimensionales, como espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN, experiencias NOE ó experimentos DEPT, además se han realizado experiencias bidimensionales, como HETCOR, COSY, HSQC o experimentos NOESY. Se ha utilizado como disolvente deuterado el CDCl_3 , excepto para el complejo (6), para el que tuvo que utilizarse CD_2Cl_2 , debido a su menor solubilidad.

Todos los complejos poseen un mismo patrón en el espectro de ^1H -RMN y en el espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN debido a su similitud estructural, definiendo tres zonas:

- Una primera zona a campos altos correspondientes a los metilos del puente en ambos isómeros.
- Una segunda zona a campos bajos correspondientes a la zona de los anillos aromáticos.
- Una zona intermedia en la que aparecen las señales correspondientes a los sustituyentes en posición 3.

Para identificar los isómeros entre sí, se han realizado experiencias NOE, irradiando sobre las señales correspondientes a la posición 2 de los anillos, o experimentos NOESY. Para el isómero meso, deberá responder la señal del metilo exo, espacialmente más cercano, y el grupo R en posición 3. Para el isómero rac, la misma irradiación deberá tener respuesta en los protones aromáticos de los anillos, los metilos equivalentes del puente y las cadenas alquílicas.

Los datos analíticos encontrados para los compuestos (6-10), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos (Anexos, página 333).

2.1. Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\})\text{Cl}_2]$ R=CH₃ (6)

El complejo (6) se obtiene en una relación rac:meso de 55:45 con un rendimiento del 15%. Es muy interesante obtener los isómeros por separado para su estudio de su actividad catalítica, ya que los isómeros meso y rac poseen distintas actividades y pueden conferir diferentes propiedades a los polímeros obtenidos. Debido a que este catalizador posee sólo un átomo de carbono en la cadena alquílica que sustituye la posición 3 de los anillos indenilos, presenta una mayor insolubilidad y, por lo tanto, una mayor facilidad para la obtención de los isómeros por separado. Por ello, se procedió a la separación de los isómeros mediante sucesivas recristalizaciones en CH₂Cl₂, llegando a obtener el isómero meso exclusivamente y una muestra enriquecida en el isómero rac.

Los espectros de ¹H-RMN, realizados en CD₂Cl₂, tanto para el isómero rac como para el isómero meso, poseen una gran simplicidad.

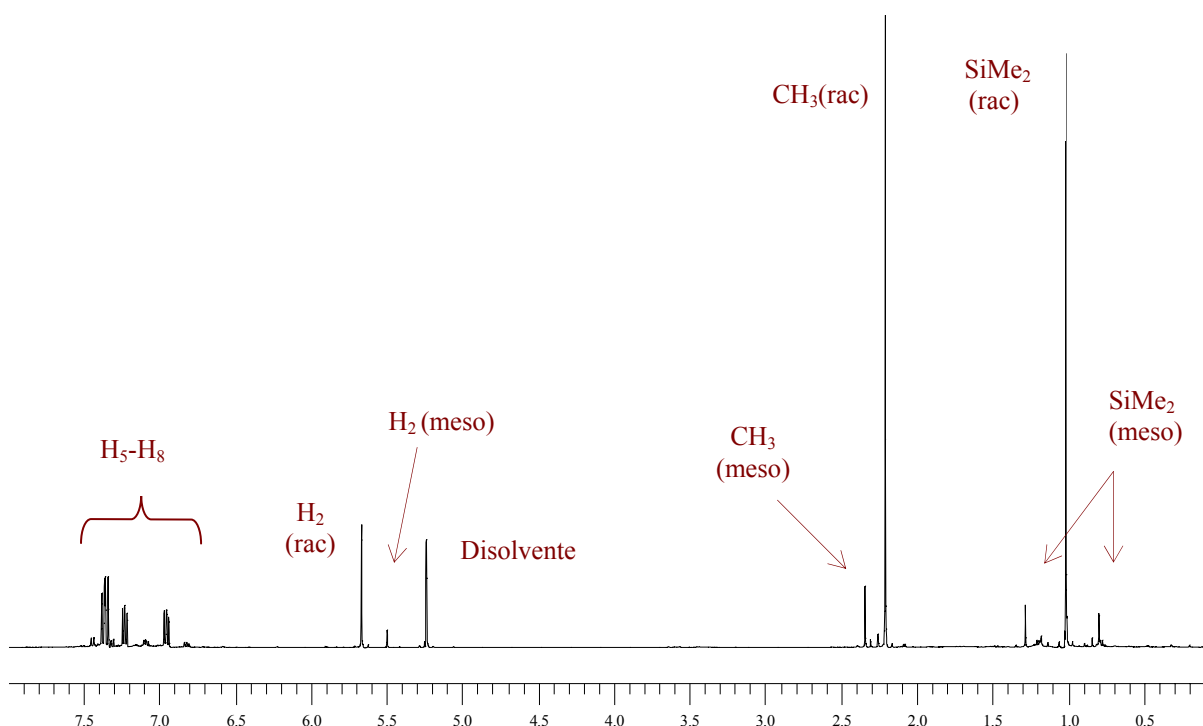
El isómero rac presenta (espectro 1.1):

- Una sola señal singlete a 1.09 ppm, que integra para seis protones, correspondiente a los metilos del puente SiMe₂.
- Una señal a 2.22 ppm, que integra para seis protones, para los metilos que sustituyen la posición 3 de los anillos indenilos.
- Los protones equivalentes en posición 2, resuenan como una señal singlete a 5.68 ppm.

- Los protones en las posiciones 5 y 8 aparecen como dobletes a 7.35 y 7.38 ppm, y los protones en las posiciones 6 y 7 aparecen como triplete a 6.97 y 7.23 ppm de desplazamiento químico, respectivamente.

El isómero meso presenta:

- Dos señales singlete para los metilos del puente SiMe_2 , que integra cada una para tres protones, a 0.80 ppm y a 1.27 ppm.
- Una señal singlete a 2.35 ppm, que integra para seis protones, para los metilos que sustituyen la posición 3.
- Los protones en posición 2 resuenan como un singlete a 5.50 ppm.
- Los protones en las posiciones 5 y 8 aparecen como dobletes a 7.44 y 7.32 ppm, y los protones en las posiciones 6 y 7 aparecen como triplete a 6.83 y 7.09 ppm de desplazamiento químico, respectivamente.



Espectro 1.1: Espectro realizado en CD_2Cl_2 para una mezcla enriquecida en el isómero rac del compuesto (6)

Los datos espectroscópicos para ambos isómeros quedan recogidos en la tabla 1.5

Tabla 1.5

Isómero	δ (ppm)	Asignación
MESO	0.80 (s, 3H) 1.27 (s, 3H) 2.35 (s, 6H) 5.50 (s, 2H) 6.83 (t, 2H), 7.09 (t, 2H), J=8.8 Hz 7.32 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), J=8.8 Hz	Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
RAC	1.09 (s, 6H) 2.22 (s, 6H) 5.68 (s, 2H) 6.97 (t, 2H), 7.23 (t, 2H), J=8.8 Hz 7.35 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), J=8.8 Hz	Si(CH ₃) ₂ -CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

Se ha realizado un experimento bidimensional NOESY para la identificación de las señales de los metilos exo y endo del puente, para el isómero meso. La señal de los protones en posición 2 posee una correlación espacial con el metilo del puente que se encuentra a 0.80 ppm, correspondiendo con el metilo exo, por lo que la señal a 1.27 ppm pertenecerá al metilo endo.

Seguidamente, se recogen en la tabla 1.6 los datos espectroscópicos de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, para los isómeros meso y rac.

Tabla 1.6

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	13.03 13.62 43.62 118.40 76.78, 86.00 123.21, 125.11 126.15, 126.48	Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₃ C ₂ C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉ C ₆ , C ₇ C ₅ , C ₈
RAC	-1.44 13.34 119.32 78.04, 86.40 124.25, 125.06 126.55, 126.85	Si(CH ₃) ₂ -CH ₃ C ₂ C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉ C ₆ , C ₇ C ₅ , C ₈

La asignación en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN de los metilos endo y exo del isómero meso se ha determinado mediante un experimento bidimensional de correlación $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR, en el que la señal que aparece a 13.03 ppm correlaciona con la señal en protón asignada para el metilo del puente exo, y la señal a 13.62 ppm con el metilo en endo. El resto de señales correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Se ha resuelto la estructura molecular del compuesto (6), para su forma meso, mediante difracción de Rayos X de monocristal (figura 1.28). En la vista lateral de la figura se muestra la típica conformación esperada para complejos *ansa*-metalocenos, observada anteriormente para complejos dicloruro del grupo 4. La estructura molecular del complejo (6) consiste en un complejo mononuclear de Zr que cristaliza en el grupo espacial P1 del sistema triclinico, donde el átomo metálico está unido η^5 a dos grupos indenilos, conformando un entorno tetraédrico alrededor del átomo metálico.

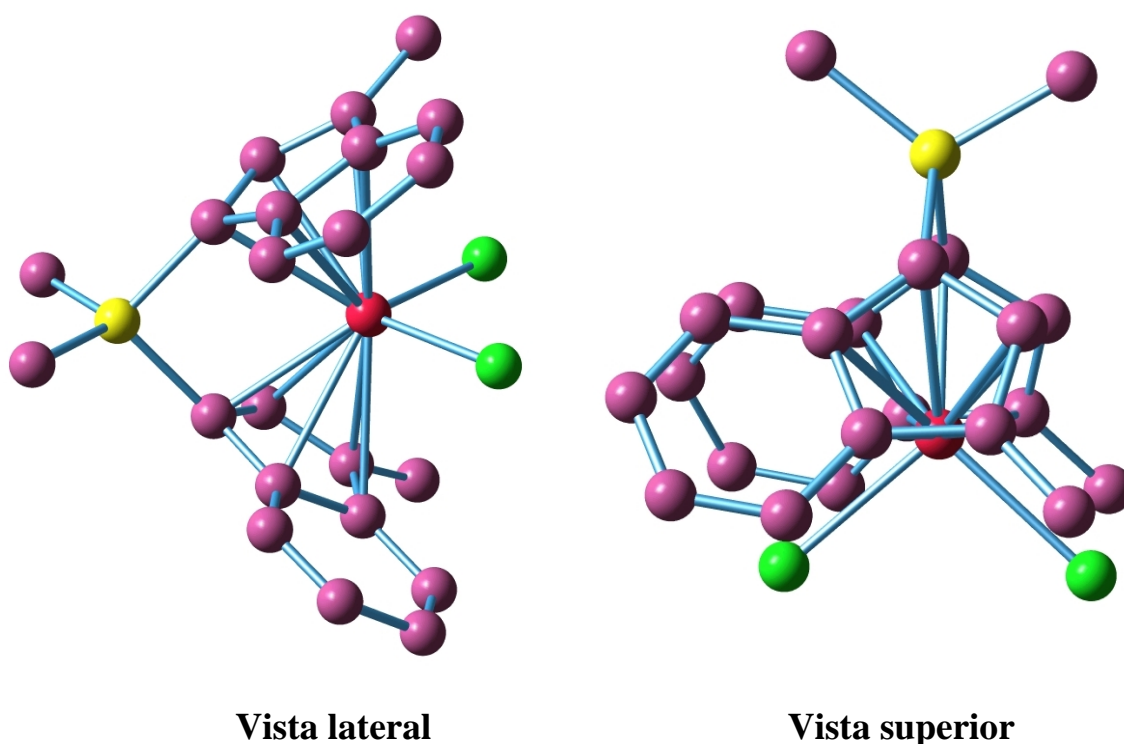


Figura 1.28: Estructura molecular del complejo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ en su forma meso

En la vista superior de la figura 1.28, para la estructura del complejo (6), se observa que ambos anillos se encuentran eclipsados, incluyendo los sustituyentes metilo en posición 3. Además, se observa que uno de los ligandos cloruro se encuentra muy próximo a los anillos aromáticos mientras que el otro se encuentra en una situación casi intermedia entre los sustituyentes metilo. Esto podría dar lugar a una importante interacción entre los anillos, y sus sustituyentes, con las posiciones que luego ocuparán los centros activos del catalizador.

En la tabla 1.7 aparecen los datos para los ángulos y distancias de enlace para complejo (6). El ángulo que forman los centroides de los anillos indenilo con el metal es de 128.82° , y la distancia entre el átomo de circonio y cualquiera de los centroides es, aproximadamente, de 2.25 \AA .

Tabla 1.7

Distancia de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1)	2.246(1)
	Zr(1)-Cent(2)	2.252(1)
	av Zr(1)-C(Cent(1))	2.550(5)
	av Zr(1)-C(Cent(2))	2.557(5)
	Zr(1)-Cl(1)	2.408(2)
	Zr(1)-Cl(2)	2.437(2)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-Zr-Cent(2)	128.82(3)
	Si (1)-C(1)-Cent(1)	163.6(4)
	Si(1)-C(11)-Cent(2)	163.6(4)
	Cl(1)-Zr-Cent(1)	106.76(5)
	Cl(1)-Zr-Cent(2)	106.65(5)
	Cl(2)-Zr-Cent(1)	106.39(6)
	Cl(2)-Zr-Cent(2)	106.98(5)

El conjunto de datos cristalográficos y parámetros de medida y refinamiento se encuentran recogidos en los Anexos (página 339).

2.2. Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R}-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ (7)

El complejo (7) se obtiene en una relación rac:meso de 71:29 y con un rendimiento del 30%. Para una correcta caracterización se han realizado diversos experimentos de resonancia magnética nuclear: ^1H -RMN, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN, NOE, DEPT, COSY y HETCOR.

Los datos obtenidos de ^1H -RMN, para los isómeros rac y meso del complejo (7), quedan recogidos en la tabla 1.8

Tabla 1.8

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	0.91 (s, 3H) 1.36 (s, 3H) 1.21 (t, 6H, J=7.9 Hz) 2.80 (m, 4H) 5.62 (s, 2H) 6.92 (t, 1H), 7.18 (t, 1H), J=8.8 Hz 7.45 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), J=8.8 Hz	Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
RAC	1.10 (s, 6H) 1.11 (t, 6H, J=7.9 Hz) 2.75 (m, 4H) 5.82 (s, 2H) 7.05 (t, 1H), 7.31 (t, 1H), J=8.8 Hz 7.45 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), J=8.8 Hz	Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

Para distinguir el isómero meso del rac se realizaron una serie de experiencias NOE. Si se produce una respuesta NOE de los protones situados en posición 5 a 8 de los anillos, al irradiar sobre la señales de los protones en posición 2, nos indicará que corresponde al isómero rac (figura 1.29). Si por el contrario, no se produce ninguna respuesta, corresponderá con el isómero meso. Así mismo, se producirá, en el caso del isómero meso, una respuesta NOE de uno de los metilos del puente, que corresponderá con el metilo exo al encontrarse espacialmente más cercano:

- Al irradiar sobre la señal que aparece a 5.82 ppm, se produce una respuesta NOE de las siguientes señales: 7.45, 2.75 y 1.11 ppm de desplazamiento químico, que son señales atribuibles al isómero rac al responder una señal de protones aromáticos: la señal a 7.45 ppm corresponde a los protones situados en posición 5 u 8 de los anillos, la señal a 2.75 ppm a los metilenos de las cadenas y la señal a 1.11 ppm a los metilos simétricos del puente.

- Cuando se irradia la señal que aparece a 5.62 ppm, se produce una respuesta NOE de las siguientes señales: 2.80, 1.21 y 0.91 ppm que corresponden al isómero meso. La señal a 2.80 ppm corresponde a los metilenos de las cadenas, la señal a 1.21 ppm a sus metilos y una señal a 0.91 ppm que corresponde al metilo exo del puente, dejando por exclusión la señal a 1.36 ppm para el metilo endo.

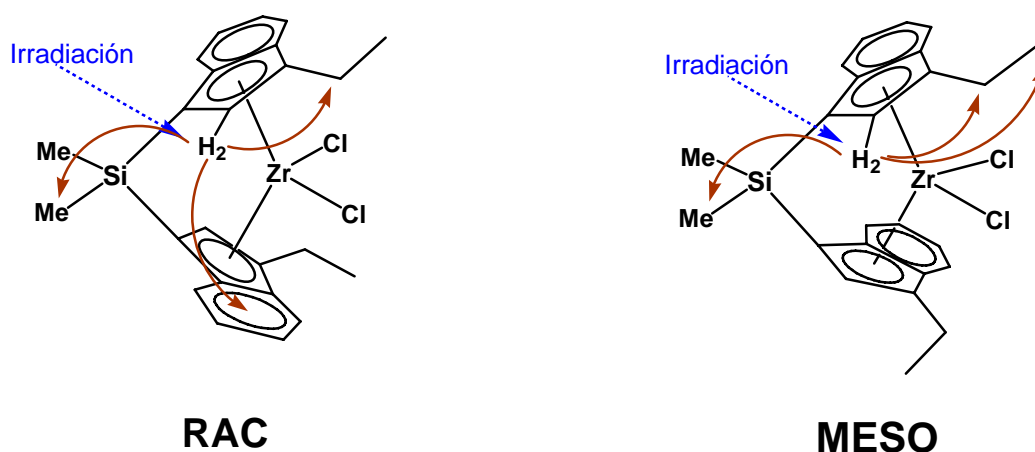


Figura 1.29: Experiencias NOE para la identificación, en ^1H -RMN, de los isómeros rac y meso del complejo (7)

Para completar la identificación del compuesto (7) se ha optado por un experimento bidimensional de correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY. Mediante esta técnica se pueden identificar los protones de las cadenas etilo y los protones aromáticos de ambos isómeros.

Para los protones aromáticos se observa:

- La señal que aparece a 7.05 ppm, correlaciona con la señal que aparece a 7.48 ppm, y con la señal a 7.31 ppm. La señal a 7.31 ppm correlaciona con la señal a 7.45 ppm y con la señal a 7.05 ppm correspondiendo estas señales a uno de los isómeros. Como estas señales se presentan más intensas en el espectro de ^1H -RMN, corresponderán al isómero que se encuentre en una mayor proporción, que en este caso es el isómero rac. No se pueden distinguir los protones 5 de los 8, ni los protones en posición 6 de los que se encuentran en posición 7. Los protones de las posiciones 5 a 8 del isómero meso, correlacionan de la siguiente

manera: la señal que aparece a 6.92 ppm, correlaciona con las señales a 7.45 ppm y a 7.18 ppm. La señal que aparece a 7.18 ppm correlaciona con las señales a 7.48 y a 6.92 ppm.

Para las cadenas etilo se observa:

- Por experimentos NOE se identifican los metilenos que aparecen a 2.75 ppm con el isómero rac y, por correlación en el experimento COSY, se asigna la señal triplete que aparece a 1.11 ppm a los metilos correspondientes de las cadenas. En el caso de isómero meso, ya se encuentran identificadas las diferentes señales de las cadenas mediante las experiencias NOE. Sin embargo, mediante el experimento COSY se corrobora la asignación, al correlacionar la señal que aparece a 2.80 ppm con la señal que aparece a 1.21 ppm.

La asignación en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN de las diferentes resonancias para el compuesto (7) queda recogida en la tabla 1.9.

Tabla 1.9

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	-2.54	SiCH ₃ (exo)
	-1.02	SiCH ₃ (endo)
	14.08	-CH ₂ CH ₃
	21.59	-CH ₂ CH ₃
	77.00, 84.92	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	116.05	C ₂
	124.02, 125.80	C ₆ , C ₇
RAC	126.25, 126.22	C ₅ , C ₈
	-1.36	Si(CH ₃) ₂
	13.93	-CH ₂ CH ₃
	21.31	-CH ₂ CH ₃
	78.00, 85.22	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	116.65	C ₂
	124.16, 124.80	C ₆ , C ₇
	126.38, 126.42	C ₅ , C ₈

Para poder distinguir entre los grupos CH_3 y CH de CH_2 , se ha realizado un experimento D.E.P.T (figura 1.30). En fase negativa se presentan dos señales a 21.59 y 21.31 ppm, que corresponden a los átomos de carbono de los grupos metilenos de los isómeros meso y rac, respectivamente.

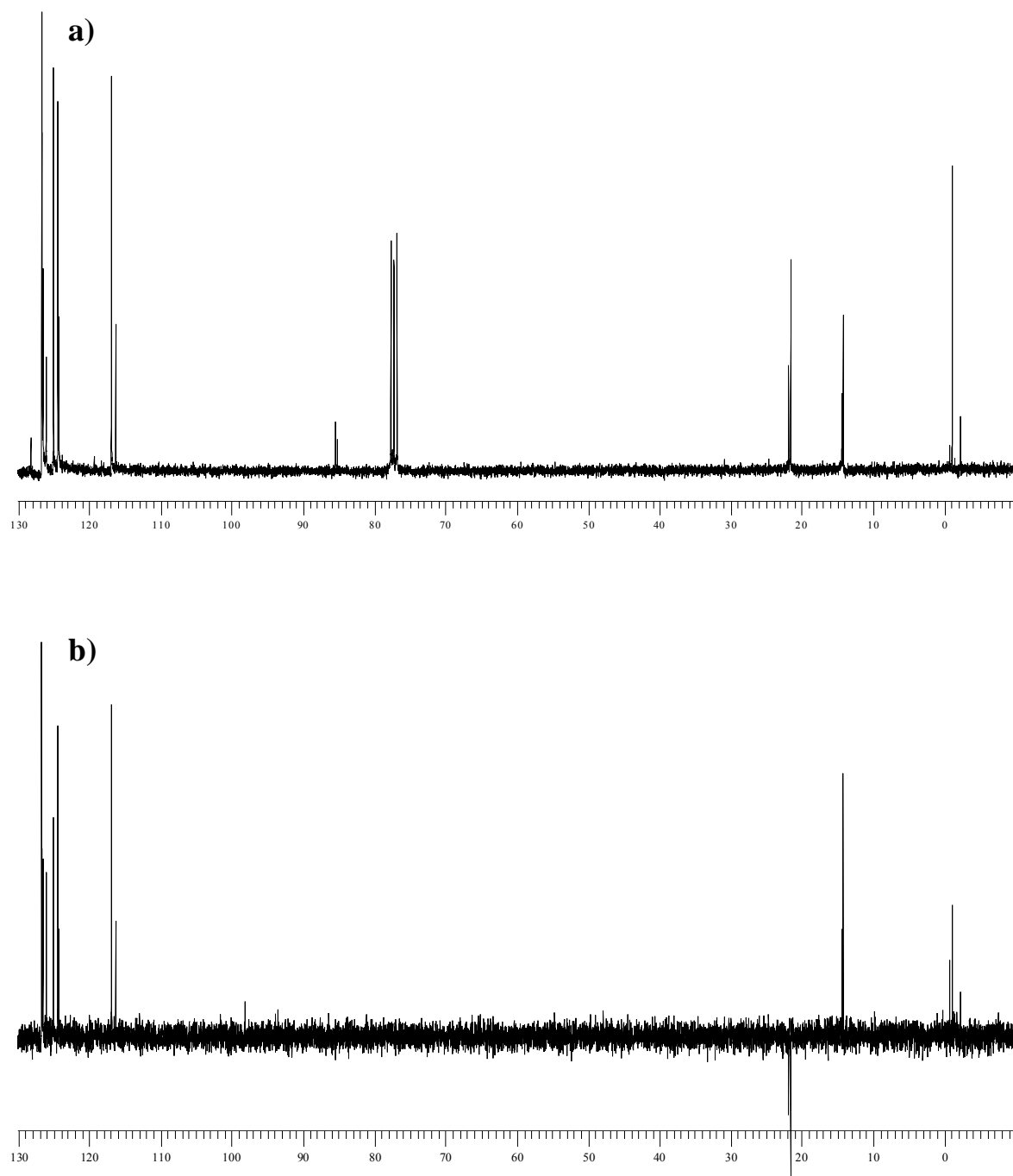


Figura 1.30: a) Espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN para el complejo (7). b) DEPT para el complejo (7).

La identificación del resto de señales en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se realiza con la ayuda de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR:

Para el isómero meso se observa:

- Una correlación de la señal a -2.54 ppm con el metilo exo del puente, y a -1.02 ppm con el metilo endo. La señal de los metilos correlaciona con la señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 14.08 ppm y, la de los metilenos con la señal a 21.59 ppm. Por último, la señal a 116.05 ppm correlaciona con los protones en posición 2 de los anillos indenilos. Las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Para el isómero rac se observa:

- Una correlación de la señal a -1.36 ppm con la de los protones de los metilos equivalentes del puente; una correlación de los metilos de las cadenas con la señal a 13.93 ppm; los metilenos correlacionan con la señal a 21.31 ppm y, finalmente, los protones en posición 2 de los anillos correlacionan con la señal que aparece a 116.65 ppm. Las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Se ha resuelto la estructura molecular del compuesto (7), tanto en su forma meso como en su forma rac, mediante difracción de Rayos X de monocristal (figura 1.31). La estructura molecular del complejo (7), en su forma meso es análoga a la del complejo (6). Consiste en un complejo mononuclear de Zr que cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$ del sistema triclinico, donde el átomo metálico está unido η^5 a dos grupos indenilos, conformando un entorno tetraédrico alrededor del átomo metálico. En el caso de la forma rac, el complejo también cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$ del sistema triclinico.

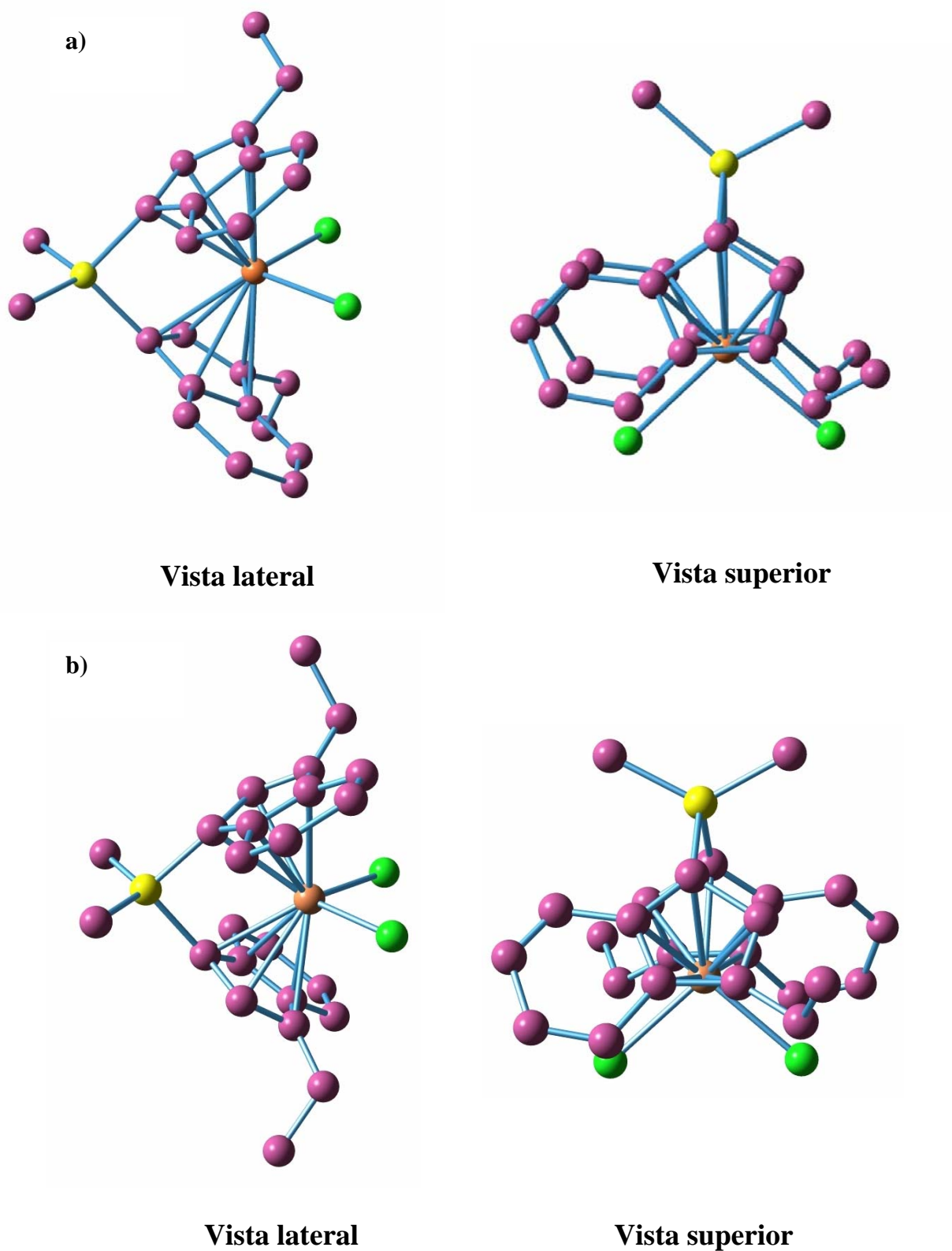


Figura 1.31: Estructura molecular del complejo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Et-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$. a) En su forma meso. b) En su forma rac.

En la vista superior de ambas estructuras, se observa como los anillos de cinco miembros se encuentran completamente eclipsados, al igual que sucedía para el complejo (6). Las cadenas sustituyentes se alejan del átomo metálico en las dos conformaciones, debido a repulsiones estéricas.

En la tabla 1.10 y 1.11 aparecen los datos para los ángulos y distancias de enlace para complejo (7), en su forma meso y rac, respectivamente. En el caso del isómero meso: el ángulo que forman los centroides de los anillos indenilo con el metal es de 128.74° , y la distancia entre el circonio y cualquiera de los dos centroides es de 2.248 \AA . En el caso del isómero rac: el ángulo entre los centroides y el metal es de 152.5° , y la distancia entre el circonio y cualquiera de los dos centroides es de 2.327 \AA .

Tabla 1.10

ISÓMERO MESO

Distancia de enlace (\AA)	Zr(1)-Cent(1)	2.248(3)
	Zr(1)-Cent(2)	2.248(1)
	av Zr(1)-C(Cent(1))	2.562(6)
	av Zr(1)-C(Cent(2))	2.552(6)
	Zr(1)-Cl(1)	2.393(2)
	Zr(1)-Cl(2)	2.422(2)
Ángulos de enlace ($^\circ$)	Cent(1)-Zr-Cent(2)	128.74(3)
	Si (1)-C(1)-Cent(1)	163.6(4)
	Si(1)-C(12)-Cent(2)	163.5(3)
	Cl(1)-Zr-Cent(1)	107.43(5)
	Cl(1)-Zr-Cent(2)	106.77(5)
	Cl(2)-Zr-Cent(1)	106.06(6)
	Cl(2)-Zr-Cent(2)	106.22(6)

Tabla 1.11

ISÓMERO RAC

Distancia de Enlace (\AA)	Zr(1)-Cent(1)	2.327
	av Zr(1)-C(Cent(1))	2.535
	Zr(1)-Cl(1)	2.427(7)
Ángulos de enlace ($^\circ$)	Cent(1)-Zr-Cent(2)	152.5
	Si(1)-C(11)-Cent(2)	162.9
	Cl(1)-Zr-Cent(1)	99.4
	Cl(1)-Zr-Cl(1a)	96.4(3)

El conjunto de datos cristalográficos y parámetros de medida y refinamiento se encuentran recogidos en los Anexos (página 341-344).

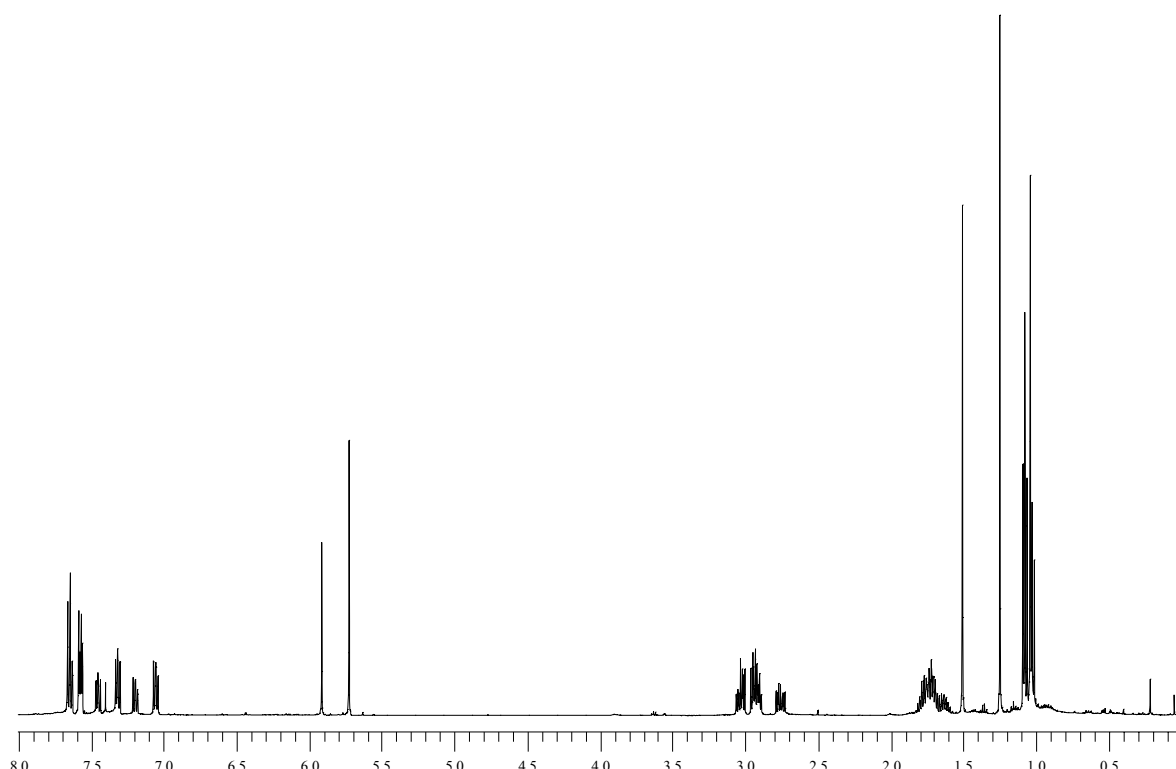
2.3. Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (8)

El complejo (8) se obtiene en una relación rac:meso de 38:62 y con un rendimiento del 26%. Para la correcta asignación de las señales obtenidas en ^1H -RMN y en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN, se han realizado experimentos COSY, HSQC y NOESY.

La asignación en el espectro de ^1H -RMN de las diferentes resonancias (espectro 1.2), para ambos isómeros, queda recogida en la tabla 1.12:

Tabla 1.12

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	1.04 (s, 3H) 1.51 (s, 3H) 1.07 (t, 6H, $J=7.9$ Hz) 1.74 (m, 4H) 2.98 (m, 4H) 5.73 (s, 2H) 7.07 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), $J=8.8$ Hz 7.57 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), $J=8.8$ Hz	Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
RAC	1.25 (s, 6H) 1.03 (t, 6H, $J=7.9$ Hz) 1.65 (m, 4H) 2.84 (m, 4H) 5.91 (s, 2H) 7.19 (t, 1H), 7.47 (t, 1H), $J=8.8$ Hz 7.57 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), $J=8.8$ Hz	Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈



Espectro 1.2: Espectro de ¹H-RMN para el complejo (8)

La identificación de las señales de los isómeros rac y meso se ha realizado mediante un experimento bidimensional NOESY.

El isómero rac poseerá una respuesta espacial a los protones en posición 2 de los protones en posiciones 5 a 8, respuesta de los metilos del puente y una respuesta de los metilenos unidos, directamente, a los anillos indenilos. En cambio, el isómero meso poseerá una respuesta del metilo del puente que se encuentra en exo y de los grupos metileno de las cadenas (figura 1.32):

- Para la señal que aparece a 5.91 ppm existe una conectividad espacial con la señal que aparece a 1.25 ppm, con una señal a 7.65 ppm y con una señal que aparece a 2.84 ppm. La señal a 5.91 ppm corresponde a los protones en posición 2 del isómero rac, al responder uno de los protones aromáticos, a 7.65 ppm, la señal a 1.25 ppm pertenece a los metilos del puente y, la señal que

aparece a 2.84 ppm corresponde, por lo tanto, a los metilenos unidos a los anillos indenilos del isómero rac.

- Para la señal que aparece a 5.73 ppm existe una conectividad espacial con la señal que aparece a 1.07 y a 2.98 ppm. La señal a 5.73 ppm pertenecerá a la posición 2 de los anillos del isómero meso, la señal a 1.04 ppm corresponde con el metilo exo del puente, siendo por exclusión la señal a 1.51 ppm correspondiente al metilo endo, y la señal que correlaciona espacialmente a 2.98 ppm corresponde a los metilenos unidos, directamente, a los anillos indenilos.

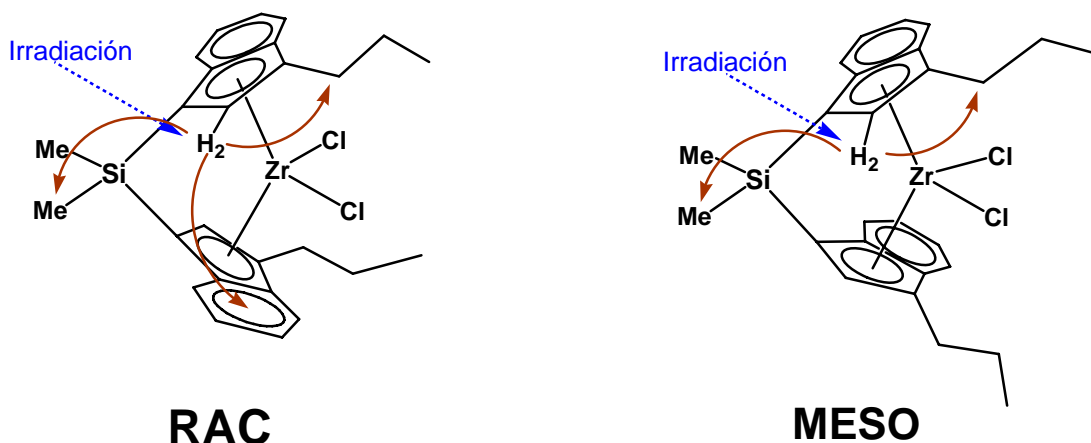


Figura 1.32: Experiencia NOESY para la identificación, en ^1H -RMN, de los isómeros rac y meso del complejo (8)

Para completar la asignación de las señales en ^1H -RMN, se ha realizado un experimento de correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY. Mediante esta técnica se pueden justificar los acoplamientos de los protones de las posiciones 5 a 8 de ambos isómeros, así como los acoplamientos que se producen en las cadenas que sustituyen la posición 3 de los anillos.

Para los protones aromáticos se observa:

- La señal que aparece a 7.07 ppm correlaciona con la señal que aparece a 7.65 ppm y con la señal a 7.32 ppm. La señal a 7.32 ppm correlaciona con las señales a 7.57 y a 7.07 ppm, correspondiendo estas señales a uno de los isómeros. Como estas señales se presentan más intensas en el espectro de ^1H -RMN corresponderán al isómero que se encuentre en una mayor proporción, que en este caso es el isómero meso, no pudiendo distinguir los protones en posición 5 de los que se encuentran en posición 8, ni los protones en posición 6 de los que se encuentran en posición 7. Los protones de las posiciones 5 a 8 del isómero rac correlacionan de la siguiente manera: la señal que aparece a 7.19 ppm, correlaciona con las señales a 7.57 y 7.47 ppm. La señal que aparece a 7.47 ppm con las señales a 7.65 y 7.19 ppm.

En cuanto a las cadenas propilo se observa:

- Un acoplamiento de la señal a 2.98 ppm, que identificamos, mediante una experiencia NOESY, como los metilenos unidos, directamente, a los anillos del isómero meso, con la señal a 1.74 ppm, que corresponde con los grupos metilenos centrales de las cadenas, y estos presentan, además, una correlación con los metilos que aparecen a 1.07 ppm. Para el isómero rac ocurre exactamente lo mismo: los metilenos unidos a los anillos con una señal a 2.84 ppm, identificados por un experimento NOESY, correlacionan con un grupo de multipletes que aparecen a 1.65 ppm, donde se encuentran los metilenos centrales de las cadenas, y estos correlacionan con una señal a 1.03 ppm que corresponde a los grupos metilo.

Los datos obtenidos en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN quedan recogidos en la tabla 1.13.

Tabla 1.13

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	-2.45 -0.71 14.46 23.62 30.78 77.30, 85.10 117.27 124.36, 126.04 126.30, 126.47	Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉ C ₂ C ₆ , C ₇ C ₅ , C ₈
RAC	-1.12 14.34 23.54 30.49 77.40, 85.31 117.27 124.55, 124.92 126.62, 126.72	Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉ C ₂ C ₆ , C ₇ C ₅ , C ₈

Para la identificación de las señales en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HSQC:

Para el isómero meso:

- La señal del metilo exo del puente correlaciona con una señal, en fase positiva, a -2.45 ppm, y la señal que en protón corresponde al metilo del puente endo, correlaciona con una señal a -0.71 ppm, en fase positiva.
- En fase positiva, se encuentra una correlación de la señal de los metilos de las cadenas con una señal a 14.46 ppm. En fase negativa, existe una correlación de la señal de los metilenos centrales de las cadenas con una señal a 30.78 ppm, y de la señal en ^1H -RMN de los metilenos terminales, con una señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 23.62 ppm. Por lo tanto, la señal a 14.46 ppm pertenecerá a los metilos,

la señal a 30.78 ppm corresponderá con los metilenos centrales y la señal de los metilenos, unidos a los anillos, corresponde a la señal a 23.62 ppm.

- La señal en ^1H -RMN a 5.73 ppm correlaciona con una señal ancha a 117.27 ppm, por lo que será esta la señal de los carbonos en posición 2 de los anillos indenilos. Las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Para el isómero rac:

- La señal de los protones del puente correlaciona con una señal a -1.12 ppm.
- En fase positiva, se encuentra una correlación de la señal de los metilos de las cadenas con una señal a 14.34 ppm. En fase negativa, existe una correlación de la señal de los metilenos centrales de las cadenas con una señal a 30.49 ppm. Por último, hay una correlación, en fase negativa, de la señal de los metilenos terminales con una señal, en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN, a 23.54 ppm. Por lo tanto, la señal a 14.34 ppm pertenecerá a los metilos, la señal a 30.49 ppm corresponderá con los metilenos centrales y la señal de los metilenos unidos a los anillos corresponde a la señal a 23.54 ppm.
- La señal en ^1H -RMN a 5.91 ppm correlaciona con una señal ancha a 117.27 ppm, por lo que será ésta la señal de los carbonos en posición 2 de los anillos indenilos, que se encuentra solapada con la señal de los carbonos en posición 2 de los anillos para el isómero meso. Las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Se ha resuelto la estructura molecular del compuesto (8), para su forma rac, mediante difracción de Rayos X de monocristal (figura 1.33). La estructura molecular del complejo (8), consiste en un complejo mononuclear de Zr que cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$ del sistema triclinico, donde el átomo metálico está unido η^5 a dos grupos indenilos, conformando un entorno tetraédrico alrededor del átomo metálico.

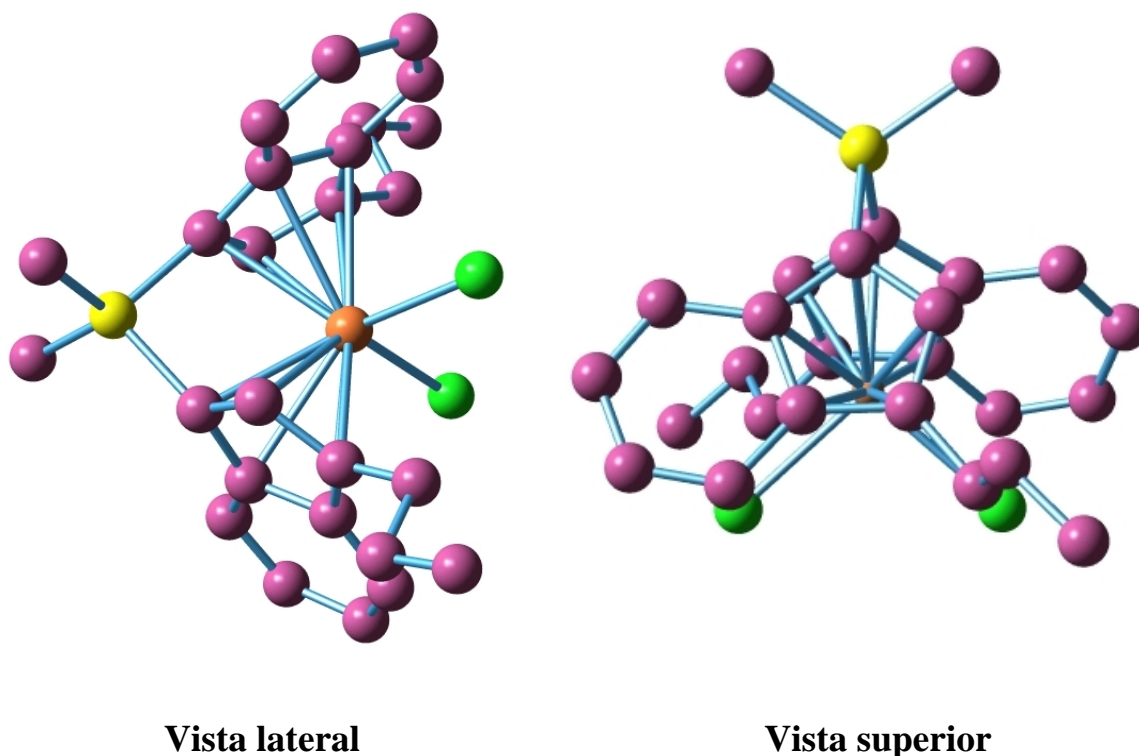


Figura 1.33: Estructura molecular del complejo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-Pr}-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))_2\}\text{Cl}_2]$

En la vista superior de la figura 1.33, para la estructura del complejo (8), se observa que en el complejo organometálico en su forma rac los anillos indenilos se encuentran completamente eclipsados, al igual que ocurre para las formas meso de los complejos (6) y (7), y la forma rac para el complejo (7), mientras que en los sustituyentes en posición 3 los carbonos metilénicos, y los metilos se alejan del plano del anillo indenilo correspondiente.

En la tabla 1.14 aparecen los datos para los ángulos y distancias de enlace para complejo (8). El ángulo que forman los centroides de los anillos indenilo con el metal es de 128.82° , y la distancia entre el circonio y cualquiera de los dos centroides es de 2.249 \AA .

Tabla 1.14

Distancia de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1) Zr(1)-Cent(1A) av Zr(1)-C(Cent(1)) av Zr(1)-C(Cent(1A)) Zr(1)-Cl(1) Zr(1)-Cl(1A)	2.249(6) 2.249(6) 2.549(3) 2.549(3) 2.413(1) 2.413(1)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-Zr-Cent(1A) Si (1)-C(2)-Cent(1) Si(1A)-C(2A)-Cent(1A) Cl(1)-Zr-Cent(1) Cl(1)-Zr-Cent(1A) Cl(1A)-Zr-Cent(1) Cl(1A)-Zr-Cent(1A)	128.82 163.8(2) 163.8(2) 106.76(3) 106.82(2) 106.82(2) 106.76(3)

El conjunto de datos cristalográficos y parámetros de medida y refinamiento se encuentran recogidos en los Anexos (página 345).

2.4. Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{)})_2\}\text{Cl}_2]$



El complejo (9) se obtiene en una relación rac:meso de 59:41 y con un rendimiento del 35%. Se ha realizado la identificación en ^1H -RMN y ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN mediante experiencias NOE, COSY y HETCOR

Los datos de ^1H -RMN y su asignación quedan recogidos en la tabla 1.15.

Tabla 1.15

Isómero	δ (ppm)	Asignación
MESO	0.87 (s, 3H) 0.89 (t, 6H, J=7.9 Hz) 1.36 (s, 3H) 1.34 (m, 4H) 1.51 (m, 4H) 2.72 (m, 4H) 5.58 (s, 2H) 6.91 (t, 1H), 7.16 (t, 1H), J=8.8 Hz 7.41 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), J=8.8 Hz	Si(CH ₃) (exo) -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ Si(CH ₃) (endo) -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
RAC	0.90 (t, 4H, J=7.9 Hz) 1.11 (s, 6H) 1.34 (m, 4H) 1.51 (m, 4H) 2.82 (m, 4H) 5.77 (s, 2H) 7.06 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), J=8.8 Hz 7.41 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), J=8.8 Hz	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

Mediante experiencias NOE se pueden identificar las señales de los isómeros, y diferenciar, en el caso del isómero meso, la señal del metilo del puente que se encuentra en exo del endo (figura 1.34).

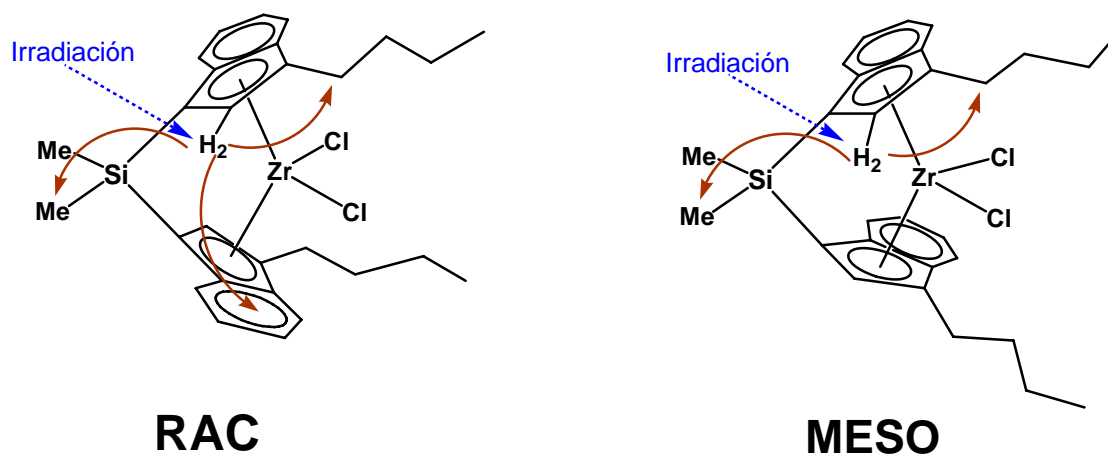


Figura 1.34: Experiencias NOE para la identificación, en ^1H -RMN, de las señales de los isómeros rac y meso del complejo (9) (ver figura 1.35)

Se observa:

- Al irradiar sobre la señal que se encuentra a 5.58 ppm, se produce una respuesta N.O.E a 0.87 ppm y a 2.72 ppm; por lo tanto, todas estas señales corresponden al isómero meso al no haberse producido respuesta de señales aromáticas (figura 1.34). La señal a 0.87 ppm corresponderá al metilo exo del puente y la señal a 2.72 ppm corresponderá a los metilenos unidos, directamente, a los anillos indenilos del isómero meso.
- Al irradiar sobre la señal que se encuentra a 5.77 ppm se produce una respuesta NOE a 1.11 ppm, a 7.41 ppm y a 2.82 ppm, por lo que corresponderán al isómero rac al haber respuesta de señales aromáticas. La señal a 1.11 ppm corresponde a los metilos del puente, la señal a 7.41 ppm a los protones de las posiciones 5 u 8, y la señal a 2.82 ppm a los metilenos más cercanos a los anillos indenilos del isómero rac.

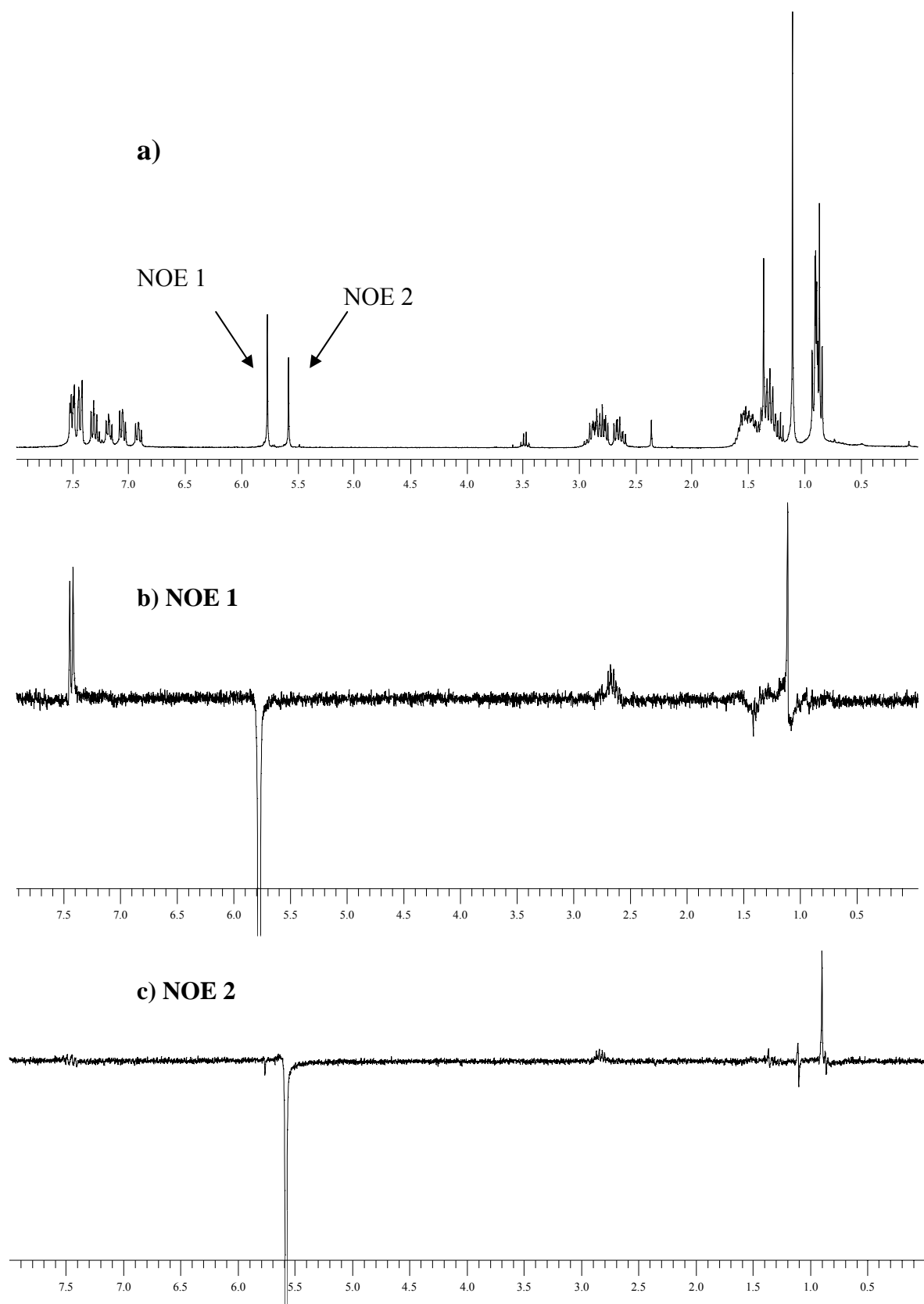


Figura 1.35: a) Espectro de ^1H -RMN para el complejo (9), b y c) Experiencias NOE diferencia

Para la total identificación del resto de señales en ^1H -RMN, se ha realizado un experimento bidimensional de correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY

Para los protones aromáticos se observa:

- La señal que aparece a 7.06 ppm, correlaciona con la señal que aparece a 7.41 ppm y con la señal a 7.32 ppm. La señal a 7.32 ppm correlaciona con las señales a 7.49 y a 7.06 ppm, correspondiendo a uno de los isómeros. Como estas señales se presentan más intensas en el espectro de ^1H -RMN corresponderán al isómero que se encuentre en una mayor proporción, que en este caso es el isómero rac, no pudiendo distinguirse los protones en posición 5 de los que se encuentran en 8, ni los protones en posición 6 de los que se encuentran en posición 7. Los protones de las posiciones 5 a 8 del isómero meso correlacionan de la siguiente manera: la señal a 6.91 ppm, correlaciona con la señal doblete a 7.49 ppm y con la señal a 7.41 ppm. La señal a 7.41 ppm correlaciona con las señales a 7.16 y a 6.91 ppm.

Para las cadenas butilo se observa:

- La señal que identificamos a 2.72 ppm, mediante experiencias NOE, como correspondiente a los metilenos del isómero meso unidos a los anillos posee una correlación con un grupo de multipletes a 1.51 ppm, que corresponderían a los siguientes dos grupos metileno de la cadena. Estos, a su vez, correlacionan con otro grupo de multipletes a 1.34 ppm, donde se encontraría la señal de los metilenos unidos a los metilos, y esta última presenta una correlación con una señal triplete a 0.89 ppm que correspondería a los metilos del isómero meso. Para el isómero rac ocurre exactamente lo mismo: las señales de los metilenos unidos a los anillos a 2.82 ppm, identificados por experimentos NOE, correlacionan con un grupo de multipletes a 1.51 ppm, éste con el grupo de multipletes a 1.36 ppm y este último con el triplete a 0.90 ppm, identificando así los protones de los diferentes grupos constituyentes de todas las cadenas.

Las señales obtenidas en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN quedan recogidas en la tabla 1.16.

Tabla 1.16

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	-2.69	Si(CH ₃) (exo)
	-0.96	Si(CH ₃) (endo)
	13.95	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	22.77	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	28.24	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	32.29	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	77.10, 84.81	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	116.88	C ₂
	123.98, 125.77	C ₆ , C ₇
	126.03, 126.19	C ₅ , C ₈
RAC	-1.37	Si(CH ₃) ₂
	13.95	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	22.77	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	28.12	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	32.29	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	77.69, 85.06	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	117.00	C ₂
	124.08, 124.67	C ₆ , C ₇
	126.34, 126.43	C ₅ , C ₈

Para la correcta asignación de las señales obtenidas en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por una experiencia bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR (espectro 1.3).

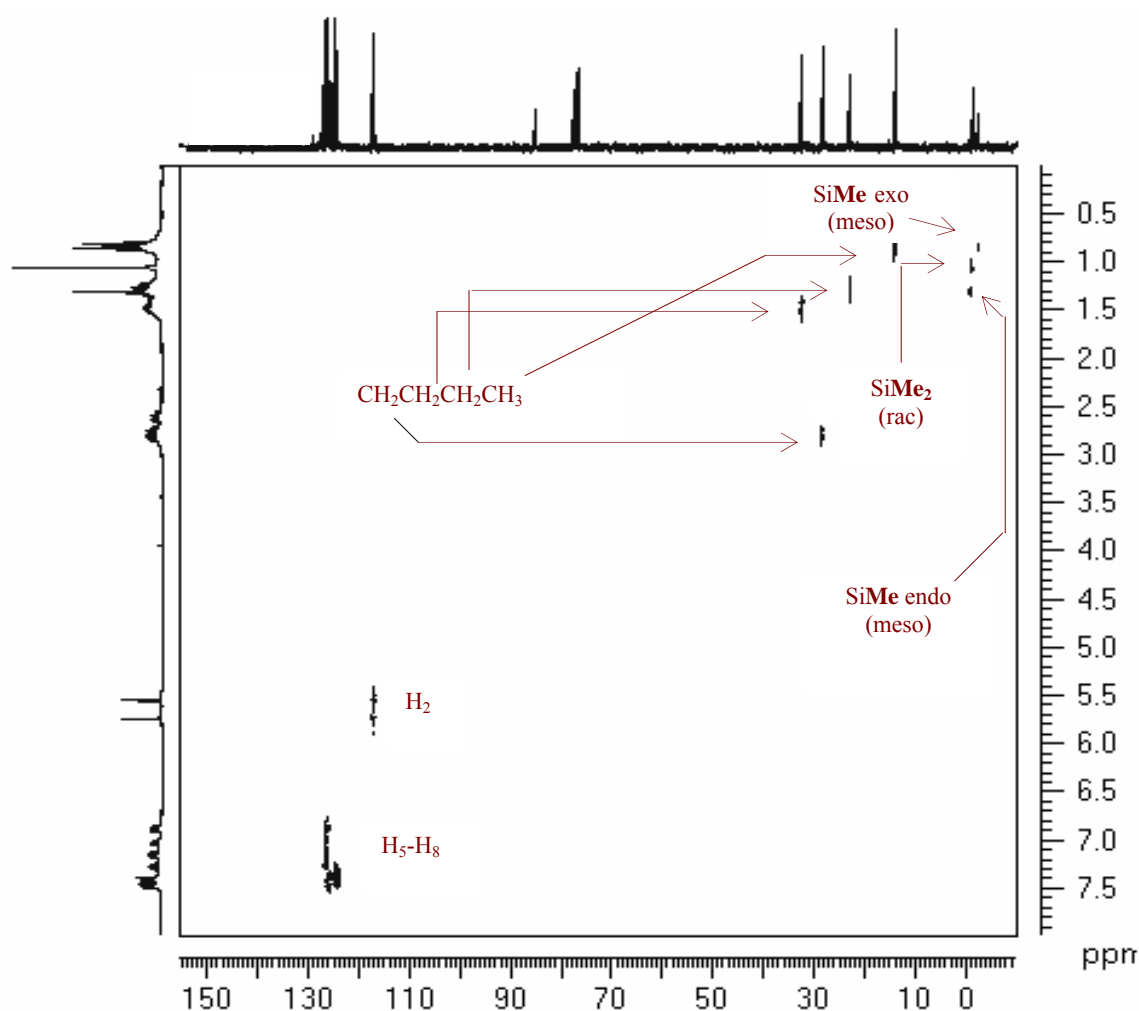
Para el isómero meso:

- Los protones en posición 2 de los anillos indenilos correlacionan con una señal a 116.88 ppm, la señal del metilo endo con una señal a -0.96 ppm, y la señal del metilo en exo con una señal a -2.69 ppm. Las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Para el isómero rac:

- Los protones en posición 2 del anillo correlacionan con una señal a 117.00 ppm, y la señal de los metilos del puente correlacionan con una señal a -1.37 ppm. Las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

No se pueden diferenciar, entre isómeros, las señales, en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN, correspondientes a los carbonos de las cadenas butilo. En cuanto a estas, para ambos isómeros, un grupo de multipletes correspondientes a los metilenos unidos directamente a los anillos de ambos isómeros correlacionan con una señal a 28.24 ppm y con una señal a 28.12 ppm, siendo la señal más intensa la del isómero rac; la señal de los siguientes metilenos, en forma de grupo de multipletes, correlacionan con una señal que aparece a 32.29 ppm; para la señal que aparece a 1.34 ppm, como grupo de multipletes en ^1H -RMN, donde se encuentran los metilenos unidos a los metilos, existe una correlación con una señal a 22.77 ppm; y, por último, la señal de los metilos de ambos isómeros correlacionan con una señal a 13.95 ppm.



Espectro 1.3: Espectro de correlación bidimensional heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR para el complejo (9)

2.5. Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (10)

El complejo (10) se obtiene en una relación rac:meso de 65:35 y con un rendimiento del 42%. Para conseguir su completa caracterización se ha optado, además de por los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN, por experiencias NOESY y HSQC.

Los datos obtenidos en su espectro ^1H -RMN y su correspondiente asignación, quedan recogidas en la tabla 1.17.

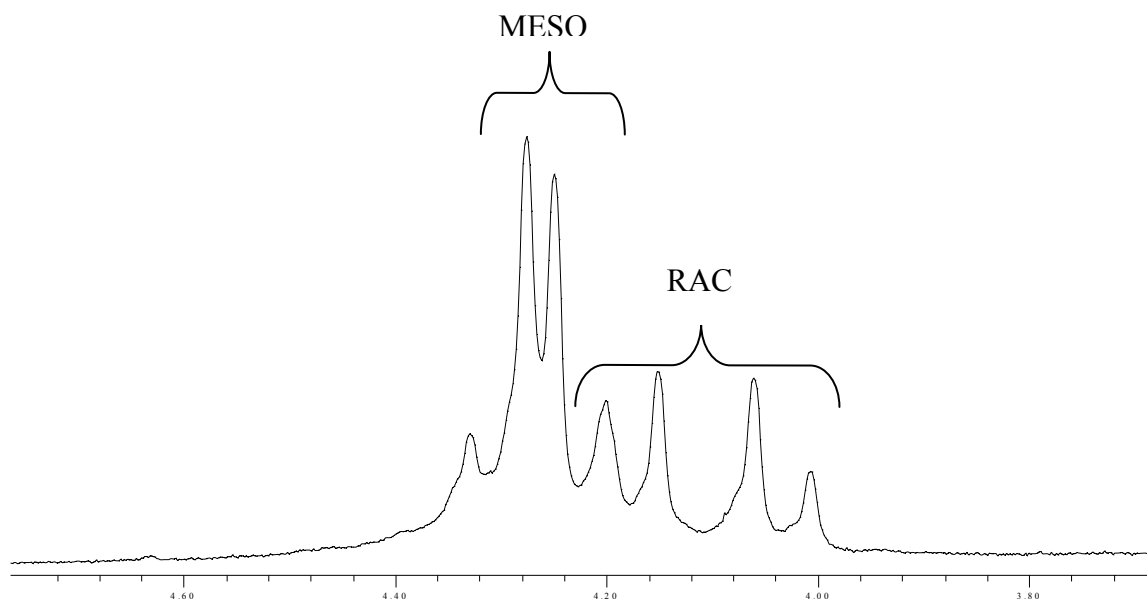
Tabla 1.17

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	1.01 (s, 3H) 1.29 (s, 3H) $\delta_{\text{A}}=4.28, \delta_{\text{B}}=4.22$ (AB, 4H, $J_{\text{AB}}=21.6$ Hz) 5.77 (s, 2H) 7.02-7.48 (m, 10H) 7.02-7.48 (m, 8H)	Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₂ C ₆ H ₅ H ₂ -CH ₂ C ₆ H ₅ H ₅ -H ₈
RAC	0.79 (s, 6H) $\delta_{\text{A}}=4.17, \delta_{\text{B}}=4.04$ (AB, 4H, $J_{\text{AB}}=19.6$ Hz) 5.59 (s, 2H) 7.02-7.48 (m, 10H) 7.02-7.48 (m, 8H)	Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ C ₆ H ₅ H ₂ -CH ₂ C ₆ H ₅ H ₅ -H ₈

Mediante un experimento bidimensional NOESY, se ha conseguido establecer la diferenciación de los isómeros rac y meso.

- La señal que aparece a 5.59 ppm correlaciona con una señal que aparece a 0.79 ppm, y con una señal correspondiente a protones aromáticos. Por lo tanto, la señal de los protones en posición 2 a 5.59 ppm y la señal a 0.79 ppm de los metilos del puente corresponden al isómero rac. En cuanto a la señal que aparece a 5.77 ppm, que correspondería con el isómero meso, no se produce ninguna respuesta de protones aromáticos y sí de una señal que aparece a 4.28 ppm, correspondiente a los metilenos del grupo bencilo que sustituyen la posición 3, y de una señal a 1.01 ppm, correspondiente al metilo en exo del puente SiMe₂.

Los grupos metilenos de ambos isómeros presentan un sistema AB. (espectro 1.4).



Espectro 1.4: Zona ampliada para el sistema de spin AB que presentan los grupos metilenos en ambos isómeros

En cuanto a los datos de su espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, quedan recogidos en la tabla 1.18.

Tabla 1.18

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	-1.40	Si(CH ₃) (endo)
	-0.99	Si(CH ₃) (exo)
	34.22	-CH ₂ C ₆ H ₅
	65.84, 85.90	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	118.12	C ₂
	118.04-140.17	-CH ₂ C ₆ H ₅
	124.06, 125.85	C ₆ , C ₇
	126.12, 126.14	C ₅ , C ₈
RAC	-2.85	Si(CH ₃) ₂
	34.58	-CH ₂ C ₆ H ₅
	65.94, 86.32	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	118.04	C ₂
	118.04-140.17	-CH ₂ C ₆ H ₅
	124.25, 124.74	C ₆ , C ₇
	126.57, 126.78	C ₅ , C ₈

Para una correcta asignación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{RMN}$, se ha optado por una experiencia HSQC:

Para el isómero meso

- En fase negativa, aparece una correlación de una señal a 34.22 ppm con la señal en el espectro $^1\text{H}\text{-RMN}$ de los metilenos de los grupos bencilo.
- La señal a -0.99 ppm correlaciona con la señal, en el espectro $^1\text{H}\text{-RMN}$, del metilo endo del puente, y la señal a -1.40 ppm con la señal del metilo exo.
- Las señal a 118.12 ppm correlaciona con la señal de los protones en posición 2 del isómero meso. Por último, las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

Para el isómero rac:

- En fase negativa, existe una correlación de la señal a 34.58 ppm con el multiplete de los metilenos en el espectro $^1\text{H}\text{-RMN}$.
- La señal que aparece a -2.85 ppm correlaciona con la señal que, en el espectro $^1\text{H}\text{-RMN}$, aparece como un singlete a 0.79 ppm, correspondiente a los metilos del puente.
- La señal a 118.04 ppm correlaciona con los protones en posición 2 del isómero rac. Por último, las señales de los carbonos aromáticos correlacionan de acuerdo a la asignación realizada.

La figura 1.36 recoge la estructura propuesta para el compuesto (10).

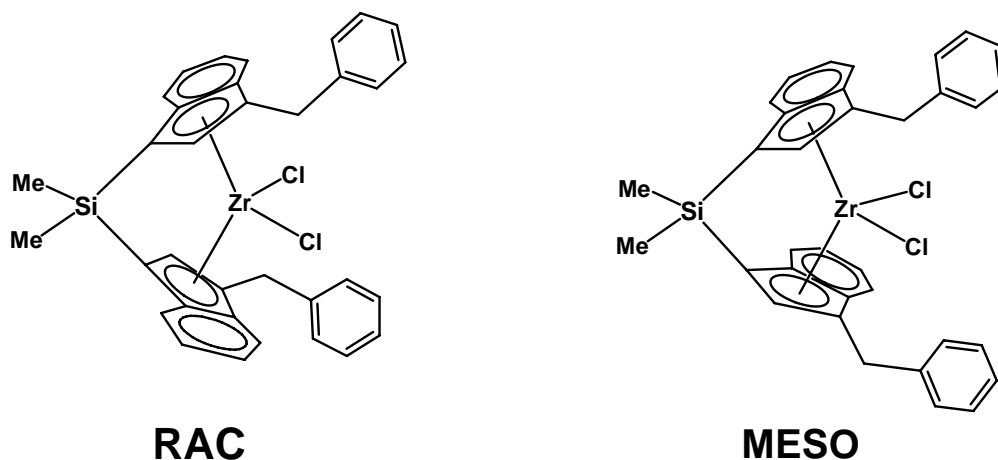


Figura 1.36: Estructura propuesta para el complejo (10), en su forma meso y rac

C. ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

1. Ensayos de polimerización

Son muchas las variables que existen a la hora de realizar un ensayo de polimerización, como son: la temperatura, la presión de etileno, el tiempo de polimerización, la cantidad y concentración de complejo, la relación de aluminio con respecto al circonio e, incluso, la agitación. La presión de etileno que se utilizó es de 1.5 bar, por ser ésta la más adecuada conforme a las instalaciones disponibles; la agitación se realizó mediante un agitador de palas, especialmente diseñado; se utilizaron 6 μ mol de complejo, por ser esta la cantidad más adecuada según la bibliografía.⁵⁵ Por lo tanto, son dos las variables por ajustar: la temperatura y la relación de aluminio con respecto al circonio. El compuesto que en primer lugar se sintetizó y, por consiguiente, el primero que se probó como catalizador en polimerización de etileno fue el complejo (9). Sobre este complejo se comprobó en qué condiciones de temperatura y de relación Zr/Al era más activo. En base a la bibliografía,³⁸ se eligieron, como condiciones más usuales para catalizadores metalloceno, la temperatura ambiente y 70°C. Por otra parte, se eligieron relaciones Zr/Al de 1000 y de 2000. Los datos de actividades obtenidos se presentan en la tabla 1.19.

Tabla 1.19

COMPLEJO	Zr/Al	T(°C)	ACTIVIDAD Kg PE/mol Zr x h
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1/1000	t.a.	1400
	1/1000	70	2000
	1/2000	t.a.	1333
	1/2000	70	2946

Condiciones: 1.5 bar de etileno y 6 μ mol de Zr

⁵⁵ Alt, H. G.; Köpl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.

El complejo (9) se presentó más activo a 70 °C y con una relación Zr/Al de 1/2000, por lo tanto, fueron estas las condiciones que se utilizaron para realizar los ensayos de polimerización de todos los catalizadores.

Los catalizadores sintetizados se obtienen con distintas relaciones rac:meso y se han probado en polimerización como mezclas de las relaciones obtenidas. En el caso de (6), se ha conseguido aislar exclusivamente el isómero meso, por lo que se ha probado tanto la mezcla de isómeros inicial 55:45 como la porción aislada del isómero meso.

Los ensayos de polimerización realizados tienen menor sentido si no se comparan con complejos metalloceno ya conocidos en las mismas condiciones. Por ello, se eligieron tres complejos conocidos: el Cp_2ZrCl_2 , adquirido en Aldrich, y los complejos $[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ ⁵⁶ y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ ⁵⁷, sintetizados según bibliografía. Repsol-YPF cedió los complejos $[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ R= CH_2CH_3 y $\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ R= $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ para el estudio de la influencia del puente en la actividad de los catalizadores.

Los datos de actividades obtenidos quedan reflejados en el siguiente gráfico:

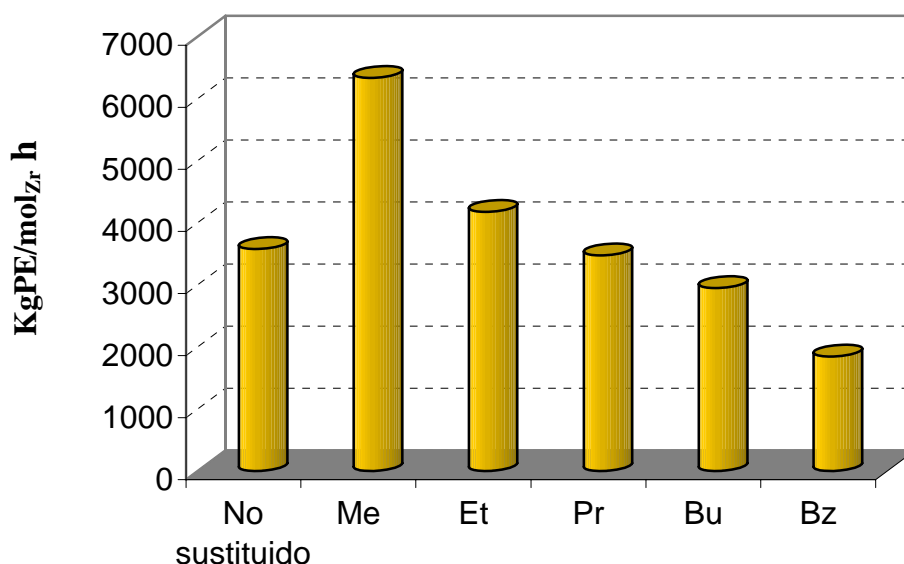


Figura 1.37: Variación de la actividad con el aumento estérico de las cadenas sustituyentes en la posición 3 de los anillos

⁵⁶ Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.; Wild, F.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.

⁵⁷ Hermann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1511.

Los datos de actividad, también, son recogidos en la tabla 1.20.

Tabla 1.20

COMPLEJO	ACTIVIDAD KgPE/mol _{Zr} ·xh
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₃ meso (6)	3000
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₃ rac:meso 55 :45 (6)	6333
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₃ rac:meso 71 :29 (7)	4173
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R= CH ₂ CH ₂ CH ₃ rac:meso 31 :69 (8)	3473
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R= CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ rac:meso 59 :41 (9)	2946
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R= CH ₂ C ₆ H ₅ rac:meso 65 :35 (10)	1849
$[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ rac	3500
Cp ₂ ZrCl ₂	1616
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ meso	3573
$[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R= CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ rac: meso 40:60	2750
$[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₃ rac: meso 55:45	1707

Del estudio realizado se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- Las actividades que presentan los catalizadores (6-10) son siempre mayores que la que posee Cp₂ZrCl₂ y muy parecidas o mayores que las de compuestos análogos no sustituidos, como $[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ ó $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$.

- Se han utilizado distintas relaciones rac:meso en los ensayos de polimerización para todos los catalizadores, por lo que es poco lo que se puede concluir con respecto a la relación de las actividades con la proporción de rac:meso. En el caso del compuesto (6), al poder separar el isómero meso de la mezcla isomérica, se pudo probar las actividades de la mezcla y el isómero meso puro, presentando este último una actividad que es la mitad que la de la mezcla, lo que podría indicar una mayor actividad del isómero rac.
- Existen dos factores que afectan a las actividades de los catalizadores: el efecto electrónico y el efecto estérico. Se han utilizado como grupos sustituyentes en posición tres: Me, Et, Pr, Bu y Bz. Al aumentar el tamaño de la cadena se aumenta la donación electrónica sobre el anillo ciclopentadienilo, produciendo una reducción de la carga positiva sobre el metal y favoreciendo la inserción. Considerando el efecto estérico, al aumentar el tamaño de la cadena sustituyente se dificulta la entrada de la olefina y, por lo tanto, disminuye la actividad del catalizador. En base a los datos obtenidos en actividad, el factor electrónico posee menor peso que el factor estérico, puesto que al aumentar el volumen de la cadena se produce una disminución sustancial en las actividades, como puede observarse en la figura 1.37. El complejo *ansa* indenilo sin sustituir posee una actividad de 3573 KgPE/mol_{Zr}xh. Considerando los factores electrónicos, conforme aumenta el tamaño de la cadena sustituyente, se produciría un aumento en la cesión de carga sobre el anillo y el catalizador debería ser más activo. Sin embargo esto no ocurre. Así, al sustituirse por un grupo Me se produce un aumento sorprendente de la actividad, con respecto al complejo sin sustituyentes, que decae en los siguientes catalizadores conforme al incremento del tamaño de la cadena.
- El complejo *ansa*, no sustituido en posición 3, que posee un puente C₂H₄, posee una actividad muy similar a la que presenta el complejo con puente SiMe₂, no sustituido en 3. Sin embargo, los complejos, cedidos por Repsol-YPF, sustituidos en posición 3 por grupos etilos y butilos y con puentes etenilo, presentan menor actividad que sus análogos con puentes SiMe₂.

Recientemente, han aparecido estudios relacionados con la cantidad necesaria de MAO para activar la especie metalloceno. Un estudio muy novedoso es el presentado por Pédeutour y col., en el que utilizan un MAO modificado físicamente en el que se elimina, casi en su totalidad, el AlMe_3 . Utilizando un sistema metalloceno/MAO modificado y en una relación 1/200 de Zr/Al, se consiguen actividades similares a las presentadas cuando se utiliza un MAO comercial en una relación Zr/Al de 1/2000.⁵⁸

Para comprobar que en nuestro caso también ocurre lo mismo, se ha tratado el MAO comercial de Crompton, al 10%, a vacío, a 80°C, durante 16 horas, para eliminar, casi en su totalidad, el AlMe_3 , como puede observarse en la figura 1.38.⁵⁹

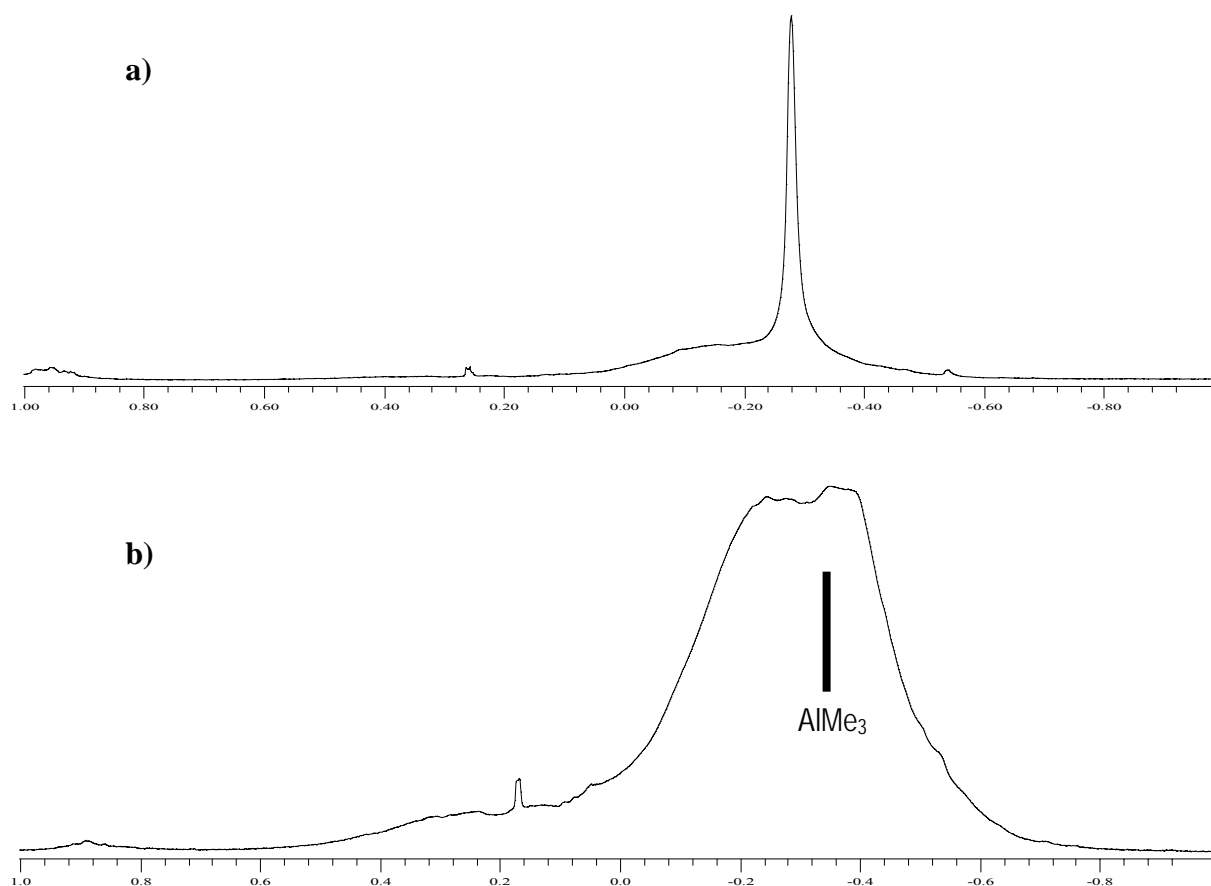


Figura 1.38: a) Espectro ^1H -RMN en tolueno deuterado de MAO comercial CROMPTON 10%. b) Espectro ^1H -RMN en tolueno deuterado de MAO comercial CROMPTON 10%, tras eliminar parte del AlMe_3 a vacío. NOTA: La escala del espectro (b) es 10 veces la del espectro (a)

⁵⁸ Pédeutour, J-P.; Radhakrishnan, K.; Cramail, H. ; Deffieux, A. ; *J. Mol. Catal. A, Chemical*, **2002**, 185, 119.

⁵⁹ Pédeutour, J-P.; Cramail, H. ; Deffieux, A. ; *J. Mol. Catal. A, Chemical*, **2001**, 174, 81.

Se ha realizado un estudio de la actividad que presenta la especie (9) cuando se utiliza un MAO modificado y en una relación Zr/Al de 1/200 (tabla 1.21).

Tabla 1.21

MAO	ACTIVIDAD Zr/Al 1/200 (KgPE/molZr.h)
MAO comercial	367
MAO modificado	2360

Condiciones: 1.5 bar de presión de etileno, 30 minutos, 70°C, 6×10^{-6} mol de Zr

Cuando se utiliza un MAO modificado, basta con utilizar un relación Zr/Al de 1/200 para conseguir altas actividades en polimerización de etileno, actividad similar a la presentada con MAO comercial utilizando una relación Zr/Al de 1/2000. Cuando se utiliza MAO comercial con una relación Zr/Al de 1/200 las actividades obtenidas son muy inferiores.

2. Caracterización de los polímeros

Para la caracterización de los polímeros, se ha optado por la medida del promedio de pesos moleculares en viscosidad, realizando las medidas de las viscosidades con un viscosímetro de Ostwald y utilizando la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* (ver Procedimiento Experimental), así como la medida de los puntos de fusión. Los datos obtenidos de las viscosidades intrínsecas, promedio de pesos moleculares en viscosidad y puntos de fusión se recogen a continuación (tabla 1.22).

Tabla 1.22 (^a Medida en Decalina a 135°C, ^b Obtenida de $\eta_{\text{intrínseca}} = K(Mv)^a$ con $K=6.77 \times 10^{-4}$ y $a=0.67$)

Complejo	$\eta_{\text{intrínseca}}^a$ (dl/g)	Mv^b (g/mol)	$T_{\text{fusión}}$ (°C)
Cp_2ZrCl_2	1.49	97257	136
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$	1.06	57561	136
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (6)	0.41	13725	132
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Et-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (7)	0.35	11043	135
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Pr-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (8)	0.40	13473	134
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Bu-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (9)	0.19	4270	132
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Bz-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (10)	0.12	2240	134

El objetivo primordial en el desarrollo de este capítulo era la obtención de catalizadores muy activos en la polimerización de etileno y que permitiesen la obtención de polímeros de bajo peso molecular. Según los datos obtenidos los complejos sintetizados son muy activos de cara a la polimerización de etileno y permiten la obtención de polietileno de bajo peso molecular. El complejo Cp_2ZrCl_2 da lugar a polietileno de moderado peso molecular al igual que el $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$, mientras que los complejos (6-10) permiten la obtención de polietileno de peso molecular bajo. Los complejos (9) y (10) dan lugar a polietileno de muy bajo peso molecular. Existe una relación directa entre el tamaño del sustituyente en la posición 3 y el valor del peso molecular obtenido. Así, el los complejos (9) y (10) que poseen sustituyentes muy voluminosos dan lugar a pesos moleculares extremadamente bajos.

El punto de fusión del polímero proporciona información sobre el tipo de polímero que se obtiene.⁶⁰ Si es ramificado (LDPE) funde a temperaturas entre 105 y 130°C, dependiendo del número de ramificaciones, pero si el polímero es lineal (HDPE), la temperatura de fusión se eleva a 137.5°C.⁶¹ Los puntos de fusión de los polietilenos obtenidos superan en todos los casos los 130°C, por lo que el polietileno poseerá pocas ramificaciones.

⁶⁰ Immergut, E.H. ; Grulke, E. A.; *Polymer Handbook 4th Ed.*; John Wiley & Sons, **1999**.

⁶¹ Quinn, F.A. ; Mandelkern, L. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3178.

D. ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (9)

Se ha llevado a cabo la síntesis de dos derivados alquilo de circonio a partir del compuesto (9). Los compuestos sintetizados han sido $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}(\text{CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (11) y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (12)

1. Síntesis y caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}(\text{CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (11)

La adición, gota a gota y en proporción molar 1:2, de BrMeMg disuelto en THF, sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en THF conduce, tras 4 horas de reacción a temperatura ambiente y protegido de la luz, a la formación de (11) en una relación rac:meso de 42:58 y con un rendimiento del 42%.

Para la caracterización del complejo (11) se han tenido en cuenta las propiedades espectroscópicas del producto de partida (9), y realizando espectros, en C_6D_6 , de ^1H -RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, experiencias NOE y un experimento DEPT. Igualmente, se han obtenido los datos analíticos de los compuestos mediante microanálisis de C e H, correspondiendo con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos (Anexos, página 333).

Los datos de ^1H -RMN y su asignación quedan recogidos en la tabla 1.23.

Tabla 1.23

Isómero	δ (ppm)	Asignación
MESO	-2.31 (s, 3H) -0.20 (s, 3H) 0.44 (s, 3H) 0.80 (s, 3H) 0.85 (t, 6H, J=7.9 Hz) 1.36 (m, 4H) 1.55 (m, 4H) 2.61 (m, 4H) 5.31 (s, 2H) 6.82 (t, 1H), 6.99 (t, 1H), J=7.8 Hz 7.25 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), J=7.8 Hz	Zr(CH ₃) (endo) Zr(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (exo) Si(CH ₃) (endo) -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
RAC	-1.16 (s, 6H) 0.60 (s, 6H) 0.87 (t, 6H, J=7.9 Hz) 1.36 (m, 4H) 1.55 (m, 4H) 2.91 (m, 4H) 5.62 (s, 2H) 6.80 (t, 1H), 7.01 (t, 1H), J=7.8 Hz 7.20 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), J=7.8 Hz	Zr(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

La identificación de las señales en el espectro ¹H-RMN (figura 1.40), ha sido realizado en base a la asignación de las señales para el complejo de partida (9), y con la ayuda de experiencias NOE (figura 1.39):

- Al irradiar sobre la señal que aparece a 5.62 ppm, que corresponde a los protones en posición 2 de uno de los isómeros, se produce una respuesta NOE de protones aromáticos, por lo que esta señal corresponderá al isómero rac. También se produce una respuesta de una señal singlete a 0.60 ppm, que corresponderá con los metilos del puente SiMe₂, una señal a -1.16 ppm de los metilos equivalentes que se encuentran unidos al metal y una señal multiplete a 2.91 ppm, donde se encuentran los metilenos directamente unidos a los anillos indenilo. Con esto, quedarían asignadas prácticamente todas las señales para el

isómero rac, excepto las que corresponden al resto de las cadenas que se asignan por similitud estructural al compuesto de partida (9).

- Al irradiar sobre la señal que aparece a -0.20 ppm, se produce una respuesta NOE de la señal a 5.31 ppm, correspondiente a la posición 2 de los anillos indenilo del isómero meso. Al irradiar sobre la señal a 5.31 ppm, se encuentra, además de la respuesta de la señal a -0.20 ppm, que corresponde con el metilo exo directamente unido al metal, la respuesta de una señal a 0.44 ppm, correspondiente al metilo en exo del puente, y una respuesta NOE de los grupos metilenos unidos a los anillos, a 2.61 ppm. Con esto, quedarían asignadas todas las señales para el isómero meso, excepto los metilos endo, tanto del puente como el metilo unido al metal, que se asignan por exclusión, y el resto de las cadenas, que se asignan por similitud estructural al compuesto de partida (9).

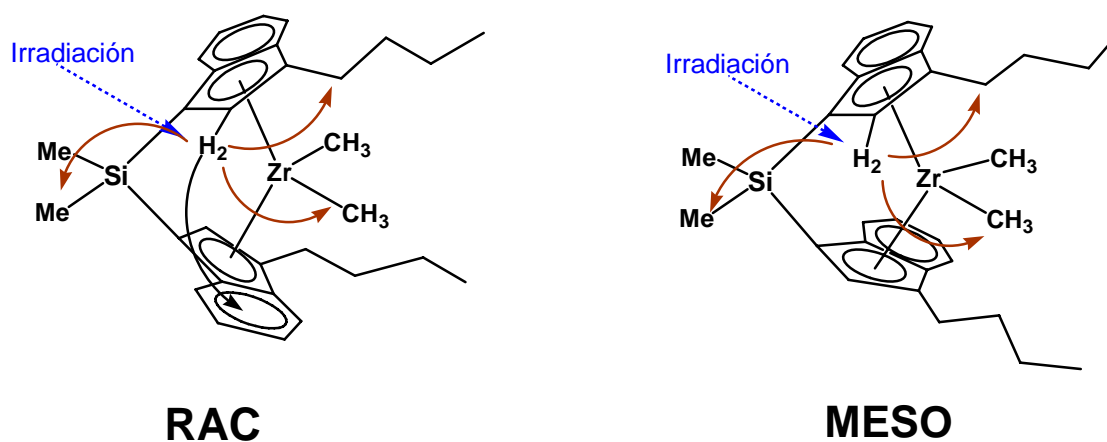


Figura 1.39: Experiencias NOE para la identificación, en el espectro ^1H -RMN, de los isómeros rac y meso del complejo (11)

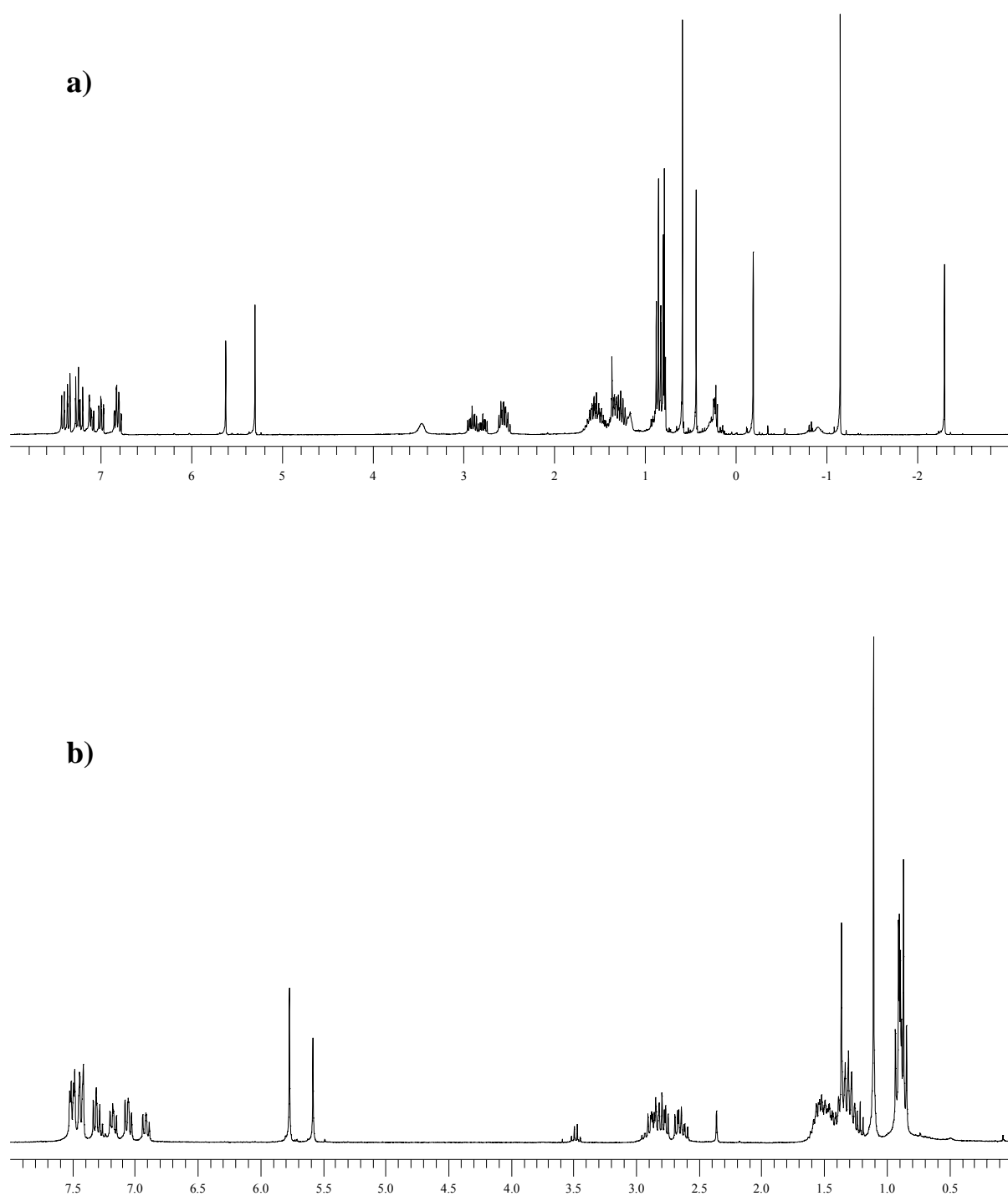


Figura 1.40: a) Espectro de ^1H -RMN para el complejo (11), realizado en C_6D_6 . b) Espectro de ^1H -RMN para el complejo (9), realizado en CDCl_3 .

En cuanto a los datos obtenidos del espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN (figura 1.41), realizado en C_6D_6 , y su asignación, quedan recogidos en la tabla 1.24.

Tabla 1.24

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACION
MESO	-2.02 -1.42 14.15 23.10 28.09 33.27 37.83 41.12 68.90, 80.90 115.57 123.85-126.43	$\text{Si}(\text{CH}_3)$ (exo) $\text{Si}(\text{CH}_3)$ (endo) - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ZrCH_3 ZrCH_3 $\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9$ C_2 $\text{C}_5\text{-C}_8$
RAC	-1.61 14.08 22.97 27.99 33.13 39.47 68.90, 81.00 117.44 123.85-126.43	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9$ C_2 $\text{C}_5\text{-C}_8$

La asignación se ha realizado en base a los datos del compuesto (9), utilizando como experimento complementario un DEPT. En la experiencia DEPT, se observa como las señales que aparecen entre 22 y 34 ppm aparecen en fase negativa, asegurando que corresponden a los carbonos de los metilenos de las cadenas.

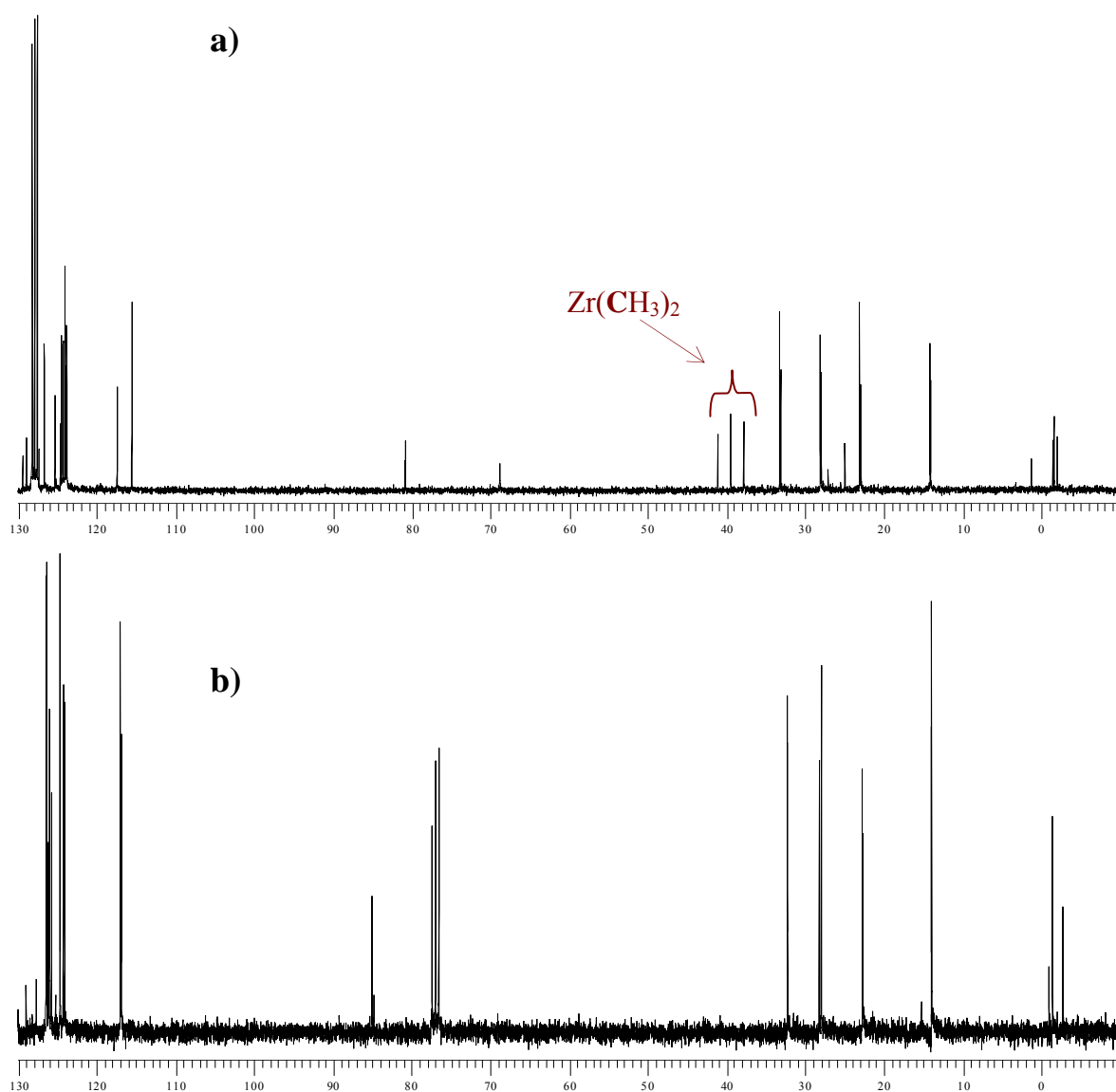


Figura 1.41: a) Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN para el complejo (11) en C_6D_6 . b) Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN para el complejo (9) realizado en CDCl_3 .

Observando los espectros de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN del complejo dimetilo (11) y del complejo de partida (9), se puede llegar a asignar todas las señales por similitud estructural. Las señales que aparecen a 37.83, 41.12 y 39.47 ppm corresponden a los metilos unidos directamente al átomo metálico. La señal menos intensa corresponde a los metilos equivalentes del isómero rac, y las otras dos señales pertenecerán a los metilos exo y endo del isómero meso.

2. Síntesis y caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (12)

La adición, gota a gota y en proporción molar 1:1, de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{THF})_2$, disuelto en THF, sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\text{Cl}_2)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en THF conduce, tras 4 horas de reacción a temperatura ambiente y protegido de la luz, a la formación de (12), en su forma meso y con un rendimiento del 55%.

Para su caracterización completa se han realizado, además de los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN en C_6D_6 , experiencias NOE y un experimento bidimensional de correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY. Todas las asignaciones se basarán en los datos del complejo de partida (9).

Los datos de ^1H -RMN y su asignación quedan recogidos en la tabla 1.25.

Tabla 1.25

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	-1.14 (s, 2H), -0.50 (s, 2H) 0.11 (s, 3H) 0.74 (s, 3H) 0.80 (t, 6H, J=7.9 Hz) 1.24 (m, 4H) 1.55 (m, 4H) 2.85 (m, 4H) 5.90 (s, 2H) 6.17-7.37 (m, 18H)	$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ $\text{Si}(\text{CH}_3)$ (exo) $\text{Si}(\text{CH}_3)$ (endo) - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ H_2 $\text{H}_5\text{-H}_8$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Se han realizado experiencias NOE para diferenciar entre el metilo del puente que se encuentra en exo del endo. Irradiando sobre la señal que aparece a 5.90 ppm, correspondiente a la posición 2 de los anillos indenilos, se produce una respuesta NOE a 0.11 ppm que corresponden al metilo en exo del puente, luego la señal a 0.74 ppm corresponde con el metilo en endo. No se encuentra respuesta de los metilenos de los grupos bencilo de circonio, impidiendo la diferenciación entre los metilenos endo y exo. El

resto de señales, se ha asignado con la ayuda de un experimento bidimensional de correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY: con respecto a las cadenas, la señal que aparece a 0.80 ppm como un triplete y que corresponde a los grupos metilo, tiene una correlación con la señal a 1.24 ppm, que corresponde con los metilenos directamente unidos a los metilos; esta señal correlaciona, a su vez, con la señal a 1.55 ppm que corresponde a los siguientes metilenos; finalmente, esta última señal correlaciona con la señal a 2.85 ppm correspondiente a los metilenos unidos, directamente, a los anillos indenilos.

Los datos obtenidos del espectro ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, quedan recogidos en la tabla 1.26.

Tabla 1.26

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
MESO	-4.66	Si(CH ₃) (exo)
	-0.27	Si(CH ₃) (endo)
	14.38	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	23.07	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	27.93	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	34.62	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	51.91	ZrCH ₂ C ₆ H ₅
	56.93	ZrCH ₂ C ₆ H ₅
	63.10, 80.95	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	119.73	C ₂
	121.13-130.0	C ₅ -C ₉
	121.13-130.0	ZrCH ₂ C ₆ H ₅

La asignación se ha realizado basándose en la comparación con el espectro de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN para el complejo (9) (figura 1.42).

Por exclusión, en el espectro del complejo (12) las señales que aparecen a 51.91 y 56.93 ppm corresponderán con los grupos metilenos exo y endo de los grupos bencilo. El resto de señales se asignan por similitud estructural.

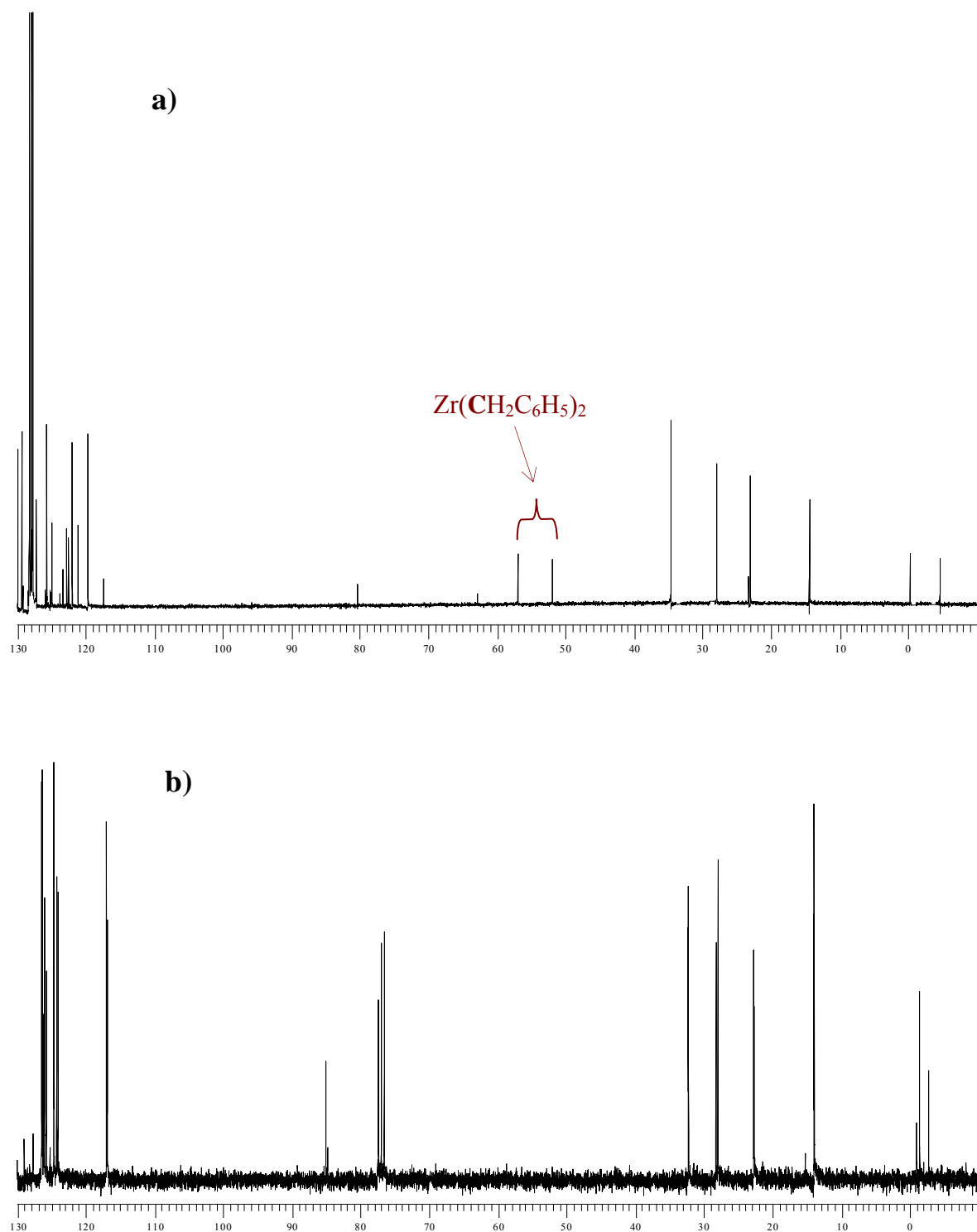


Figura 1.42: a) Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN para el complejo (12) realizado en C_6D_6 .
b) Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN para el complejo (9) realizado en CDCl_3 .

E. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD PARA LOS COMPLEJOS (6-10)

Los procesos de polimerización de olefinas actuales en disolución o a alta presión permiten el empleo de catalizadores metalloceno solubles, mientras que para los procesos en suspensión y en fase gas es necesario heterogeneizarlos sobre un soporte adecuado. La temperatura del proceso es alrededor de 200°C para procesos en solución y de 70-90°C en el resto, especialmente para la obtención de copolímeros etileno/ α -olefinas.

Se estudiará, para los complejos obtenidos su estabilidad frente a la temperatura, estabilidad frente a la luz y estabilidad de la especie activada frente al tiempo.

1. Estabilidad frente a la temperatura

Para obtener un resultado aproximado de las temperaturas que pueden soportar los catalizadores (6-10), se tomó como compuesto de ensayo el complejo (9). Éste se disolvió en tolueno deuterado, en un tubo de 5 mm equipado con llave Young, y se sometió a 100°C durante 12 horas. El espectro de ^1H -RMN realizado, presenta una descomposición del complejo de 20%, generando fundamentalmente ligando libre.

2. Estabilidad frente a la luz

Los compuestos (6-10) tienden a evolucionar en presencia de luz. Tomando como compuesto de ensayo el complejo (6), por ser el más afectado, se disolvió una cantidad de éste en CD_2Cl_2 , en un tubo de 5 mm equipado con llave Young y se dejó en presencia de luz durante dos días, evolucionando hacia una disolución de color azul, formada por una mezcla compleja de sustancias, en la que la proporción del complejo (6) con respecto al resto es sólo del 20%.

3. Estabilidad de la especie activada frente al tiempo

Un dato importante sobre las propiedades de los complejos metalloceno, para su posible uso industrial, es la pérdida de actividad con el tiempo. Para ello se ha realizado un estudio de envejecimiento del catalizador para los complejos (6-10), que consiste en adicionar MAO al complejo metalloceno, manteniendo la mezcla durante 12 horas a temperatura ambiente. Tras ese tiempo, se comprueba su actividad y se compara con su actividad inicial. Los datos quedan recogidos en la tabla 1.27.

Tabla 1.27

COMPLEJO	ACTIVIDAD RECIENTE KgPE/mol _{Zr} xh	ENVEJECIDO (12 HORAS) KgPE/mol _{Zr} xh
[Zr{Me ₂ Si(3-Me-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] meso	3000	3810
[Zr{Me ₂ Si(3-Me-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] rac:meso 55:45	6333	1757
[Zr{Me ₂ Si(3-Et-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] rac:meso 71:29	4173	2333
[Zr{Me ₂ Si(3-Pr-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] rac:meso 31:69	3473	2283
[Zr{Me ₂ Si(3-Bu-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] rac:meso 59:41	2946	1856
[Zr{Me ₂ Si(3-Bz-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] rac:meso 65:35	1849	1843
[Zr{CH ₂ CH ₂ (3-Et-C ₉ H ₅) ₂ }Cl ₂] rac:meso 45:55	1707	No hay reacción
[Zr{CH ₂ CH ₂ (3-Bu-C ₉ H ₅) ₂ }Cl ₂] rac:meso 55:45	2750	No hay reacción
[Zr{H ₄ C ₂ (Ind) ₂ }Cl ₂] rac	3500	No hay reacción
[Zr{Me ₂ Si(Ind) ₂ }Cl ₂] rac:meso 40:60	3573	No hay reacción

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70°C, 30 min, 6 μ mol de Zr, Zr/Al 1/2000

Se observa que los compuestos de referencia [Zr{Me₂Si(η^5 -C₉H₅)₂}Cl₂] y [Zr{H₄C₂(η^5 -C₉H₅)₂}Cl₂] descomponen al igual que los compuestos [Zr{CH₂CH₂(3-Et-C₉H₅)₂}Cl₂] y [Zr{CH₂CH₂(3-Bu-C₉H₅)₂}Cl₂], cedidos por Repsol-YPF, de similar estructura a los compuestos (6-10) pero con puentes etenilo. Sólo los compuestos con puentes SiMe₂ sustituidos en posición 3 presentan una mayor estabilidad. Para estos compuestos, conforme aumenta el tamaño de la cadena, se incrementa la estabilidad y se pierde menor actividad (figura 1.43). Existe una excepción que se da para el compuesto (6) en su forma meso, al aumentar su actividad. Esto puede ser debido a la baja solubilidad del precursor, de tal forma que la concentración de especie activa aumenta con tiempos prolongados de mezcla.

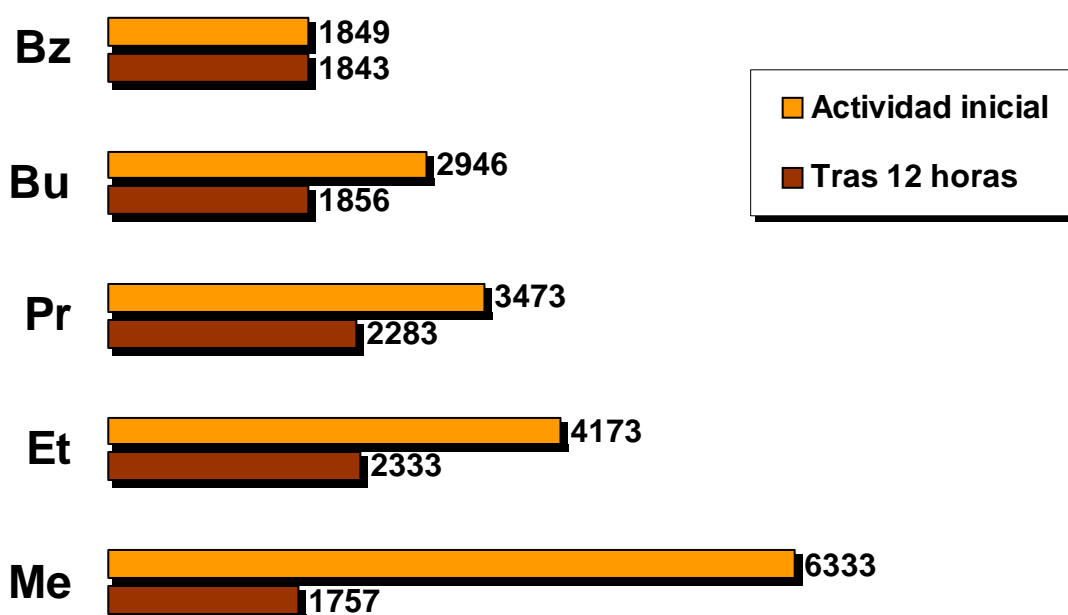


Figura 1.43: Diagrama de barras para las actividades iniciales y tras 12 horas, que presentan las especies (6-10) tras adición de MAO. Los datos de actividad se recogen en forma de KgPE/mol_{Zr}.xh

F. ESTUDIO UV/VIS DEL MECANISMO DE ACTIVACIÓN PARA COMPLEJOS METALOCENO

Durante los últimos años, se ha realizado una amplia variedad de estudios de espectroscopía Uv/Vis para la identificación de las especies involucradas en la activación de complejos metalloceno, para su uso en polimerización de α -olefinas. Los complejos metalloceno presentan, en sus espectros Uv/Vis, bandas de absorción por transferencia de carga características, que dependen, en gran manera, de la densidad electrónica que rodea al metal. Para que un complejo presente una banda de transferencia de carga es necesario que uno de sus componentes tenga características de dador de electrones y el otro componente tenga propiedades de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica la transferencia de un electrón desde el dador hasta un orbital que está muy asociado con el aceptor. El aceptor en los complejos metalloceno se corresponde con el átomo metálico, comportándose los ligandos como dadores, y produciéndose una transferencia de carga desde los ligandos hasta el átomo de circonio, en su caso.

Los estudios de espectroscopía Uv/Vis descritos en esta Memoria se han centrado, fundamentalmente, en el compuesto (9), debido a que fue éste el primero que se sintetizó, complementándose con determinados estudios realizados a otros complejos análogos. Para la realización de todos los estudios se han utilizado mezcla de isómeros para todos los complejos, debido a que no existe ninguna diferencia apreciable al utilizar una mezcla de isómeros, o bien uno de los isómeros puros (figura 1.44).

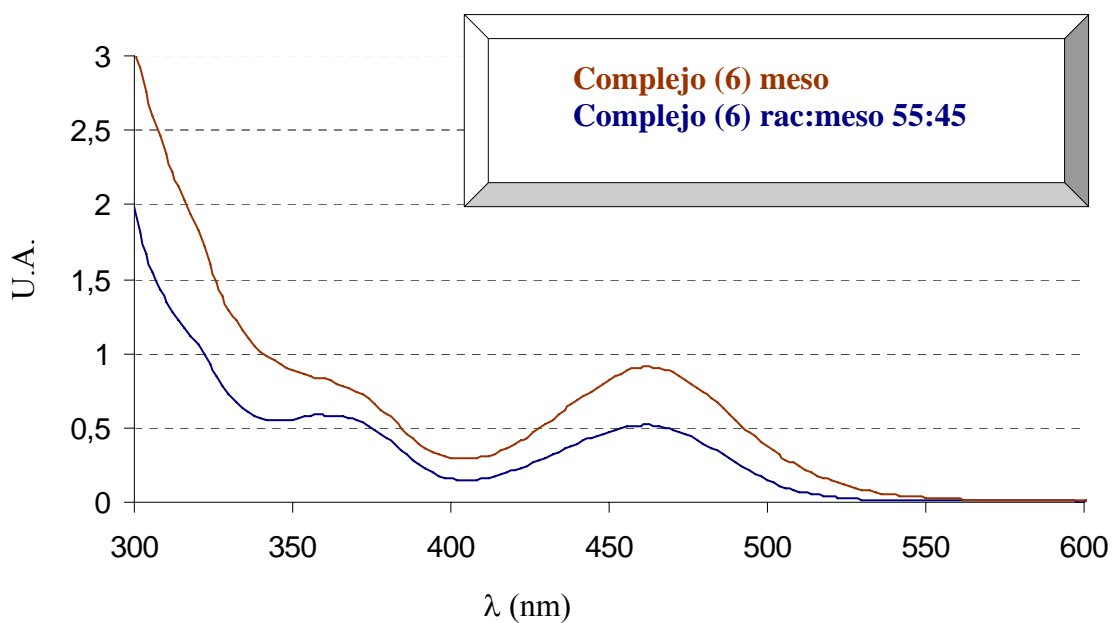


Figura 1.44

El mecanismo de activación más aceptado⁶² para complejos metalloceno, en función de la relación Al/Zr, aparece en la figura 1.45:

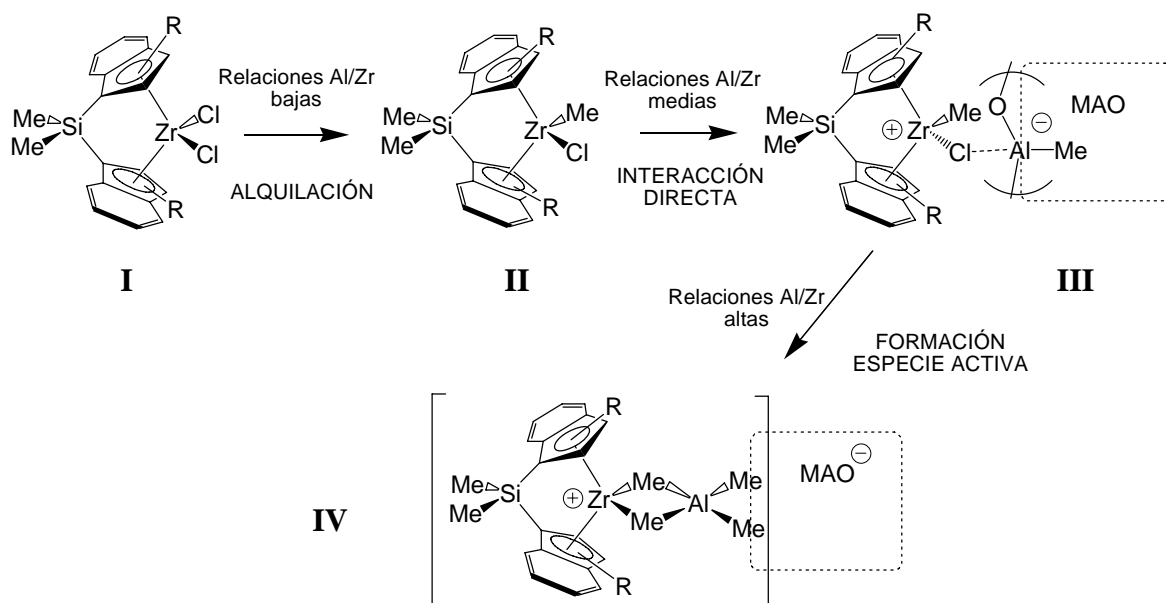


Figura 1.45: Mecanismo de activación para las especies metalloceno

⁶² Pèdeutour, J-N.; Radhakrishnan, J.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Polym. Int.* **2002**, 973.

El estudio del mecanismo de activación de los complejos descritos en esta Memoria se realizará en dos puntos:

1. Estudio del efecto de la variación de la relación Zr/Al.
2. Estudio del nuevo intermedio en el proceso de activación.

1. Estudio del efecto de la variación de la relación Zr/Al. Observación de una nueva especie intermedia

Se han utilizado distintas relaciones Zr/Al para estudiar e identificar, mediante espectroscopía Uv/Vis, las especies intermedias en la activación del metalloceno (figura 1.46).

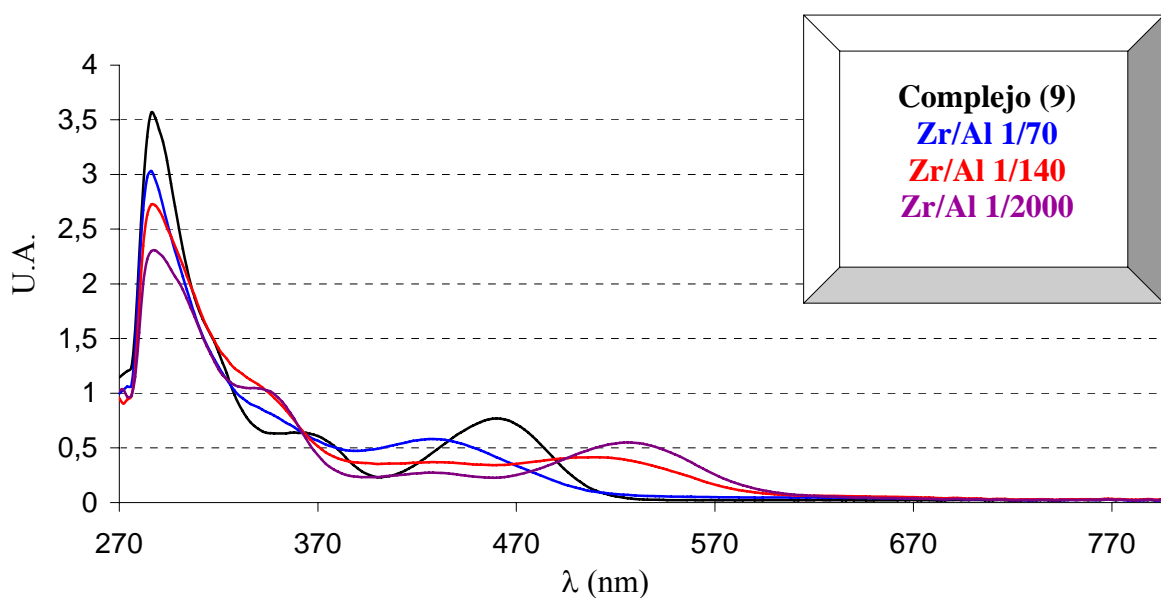


Figura 1.46

Tras la adición de MAO sobre el complejo (9) en una relación Zr/Al de 1/70, se propone la formación de la primera especie intermedia (II), que correspondería con la especie monometilo, de color amarillo, tal y como se ha comentado en la antecedentes bibliográficos, con una banda de longitud de onda máxima (λ_{\max}) a 420 nm. Cuando se utiliza una relación Zr/Al de 1/140, puede observarse una transición o punto isosbético entre la especie propuesta como monometilo y una especie cercana a la que será catalíticamente activa, con una λ_{\max} de 470 nm. A 525 nm, aparece, en base a las referencias bibliográficas, la especie activa heterobimetálica (IV), de color magenta. Se han realizado ensayos de polimerización de etileno para el complejo (9) con relaciones Zr/Al de 1/70 y 1/140, en las mismas condiciones descritas anteriormente, presentando muy baja actividad.

La metilación con MAO desestabiliza el HOMO y el LUMO. El LUMO debido al aumento de la densidad electrónica del centro metálico, incrementando la distancia entre el Zr y el ligando, mientras que el HOMO se desestabiliza más debido a un menor solapamiento entre el metal y los orbitales del ligando aromático (ver figura 1.21, página 49). Debido a esta mayor desestabilización se produce un aumento de la energía en la banda de transferencia de carga, dando lugar a un desplazamiento hipsocrómico de la señal en el espectro.

Al utilizar relaciones medias-altas de Zr/Al se produce un incremento en la deficiencia electrónica del centro metálico, debido a la formación del catión monometilo. Esto produce un desplazamiento, a bajas energías, provocado por una gran estabilización del LUMO y en menor medida del HOMO. El LUMO se estabiliza debido a la disminución de la densidad electrónica sobre el metal, disminuyendo la distancia Zr-Ind y, por lo tanto, provocando un solapamiento óptimo entre el metal y los orbitales del ligando, estabilizando el HOMO.

Para comprobar que la especie intermedia (II) no corresponde con la especie dimetilo, se compara el espectro de la especie intermedia (II) con el espectro de la especie dimetilo (11) (figura 1.47). El complejo dimetilo (11) tiene su máximo de absorción a 390 nm, mientras que la especie intermedia (II) lo posee a 420 nm. Esto es lógico debido a la sustitución del segundo ligando cloruro por un grupo metilo, cediendo, aún más, densidad electrónica sobre el metal y provocando un desplazamiento hipsocrómico más pronunciado.

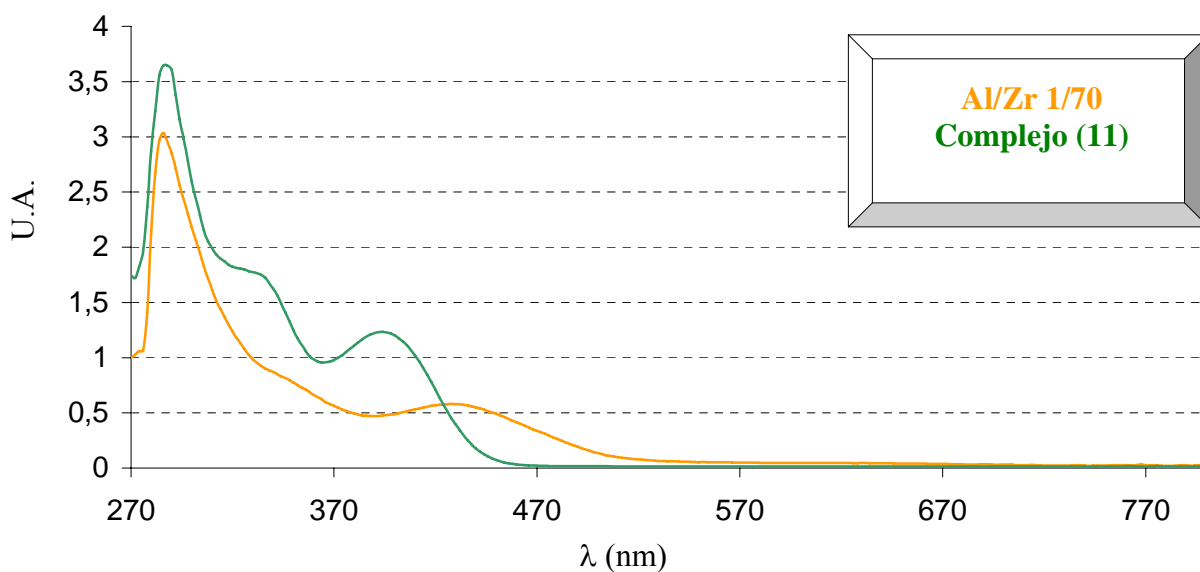


Figura 1.47

Con estas dos experiencias se proponen, esquemáticamente, las especies involucradas en la activación del metaloceno, según se incrementa la relación Zr/Al, en la figura 1.48.

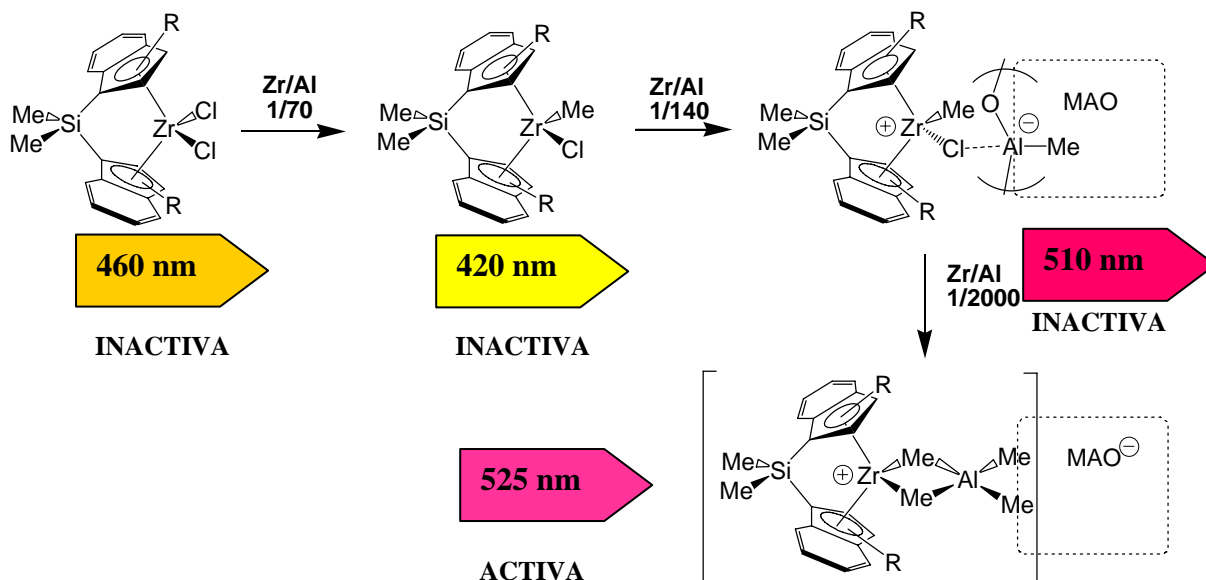


Figura 1.48: Esquema de las especies propuestas en la activación del complejo (9)

Durante el transcurso de las experiencias se observó que, al adicionar sobre el compuesto un exceso de MAO (Zr/Al 1/2000), no se formaba de manera inmediata la especie de color magenta, correspondiente a la especie activa, sino que pasaba por un intermedio inestable de color azul. Los intentos de caracterizar esta nueva especie mediante la técnica Uv/Vis, a temperatura ambiente, fueron todos fallidos. Sin embargo, la opción de adicionar el exceso de MAO a -80°C permitió estabilizar la especie de color azul (figura 1.49).

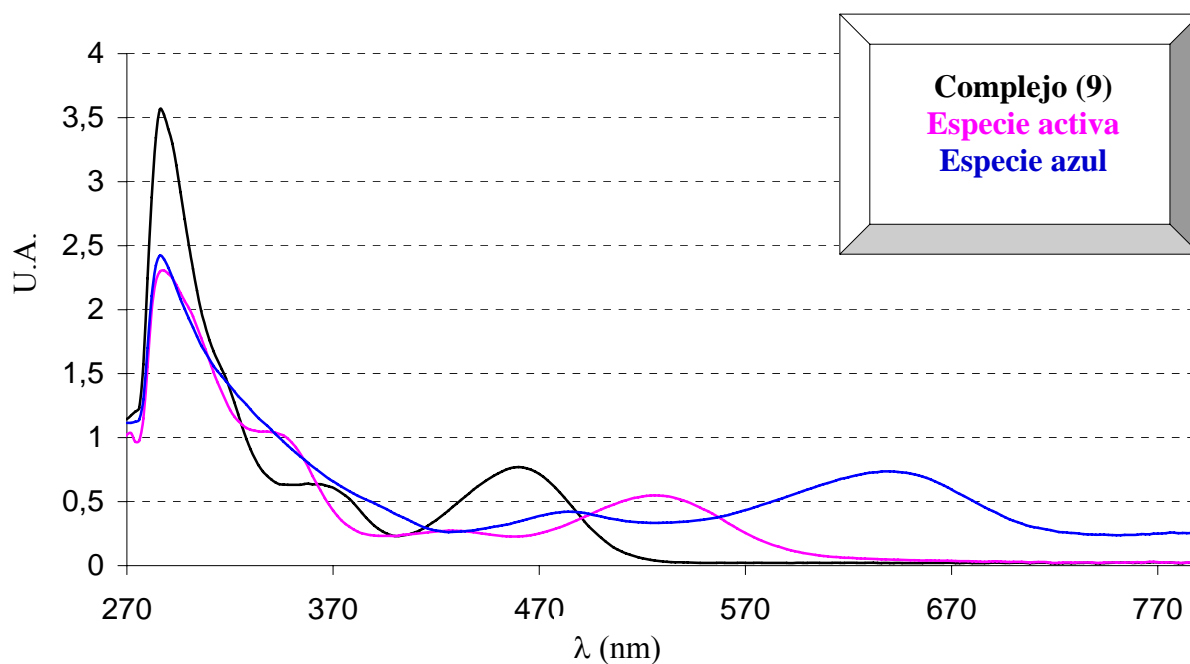


Figura 1.49

La especie de color azul, cuyo λ_{max} aparece a 639 nm, poseerá una elevada deficiencia electrónica sobre el átomo metálico, más incluso que la especie catiónica, justificando el desplazamiento batocrómico producido.

Este nuevo intermedio evoluciona directamente hacia la formación de la especie con $\lambda_{\text{max}}=525$ nm sin observarse la formación ni del complejo monometilo, ni de la especie inactiva con $\lambda_{\text{max}}=510$ nm.

2. Estudio del nuevo intermedio en la activación de los metallocenos

Para identificar la naturaleza del nuevo intermedio se estudiaron las siguientes variables:

- Influencia de la naturaleza de los ligandos X (X=Cl, Me).
 - Influencia de la sustitución en los anillos indenilo.
 - Influencia del puente.
 - Influencia del cocatalizador.
 - Adición de THF.
-
- **Influencia de la naturaleza de los ligandos X (X=Cl, Me)**

Al adicionar un exceso de MAO, en frío, a la especie dimetilo (11) no se observa la formación de una especie intermedia de color azul, formándose, directamente, la especie de color magenta catalíticamente activa, que a temperatura ambiente continua siendo la misma (figura 1.50). Por ello el intermedio azul debe producirse por algún tipo de interacción entre los ligandos cloruro del metalloceno y el MAO.

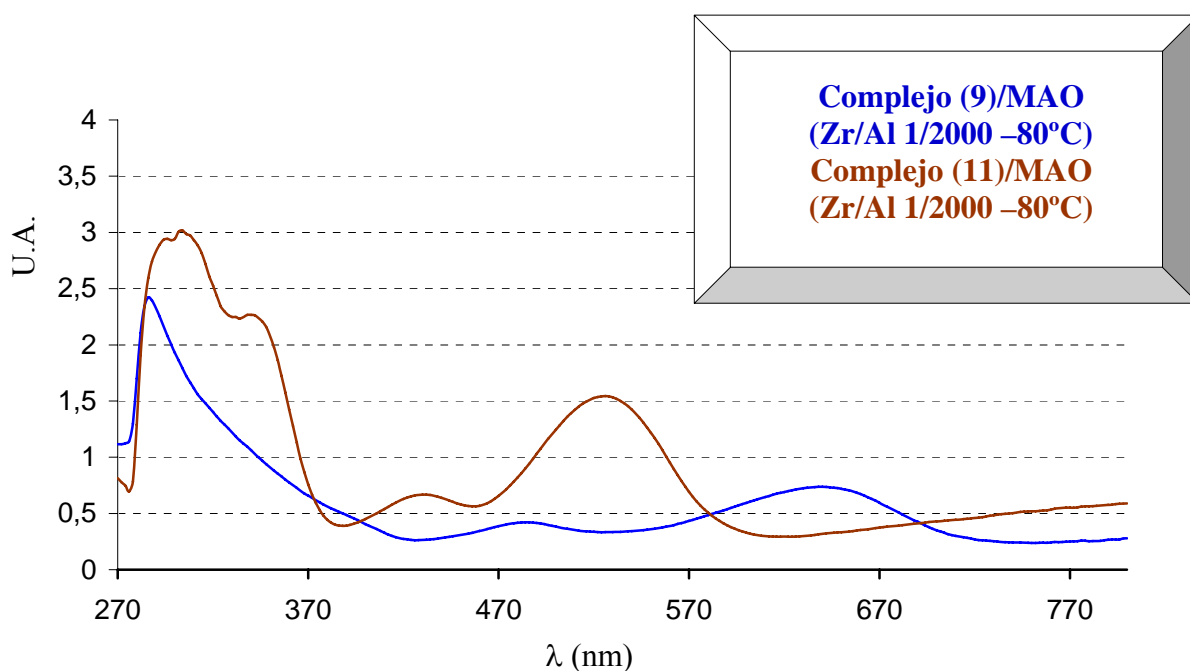


Figura 1.50

Por otro lado, tras formar la especie postulada como monometilo, por reacción a temperatura ambiente, entre (9) y MAO, en relación Al/Zr de 70, la adición de más MAO no permite observar la presencia de la especie azul. Por el contrario, se observa su evolución hacia la especie con $\lambda_{\text{max}}=525$ nm (figura 1.51).

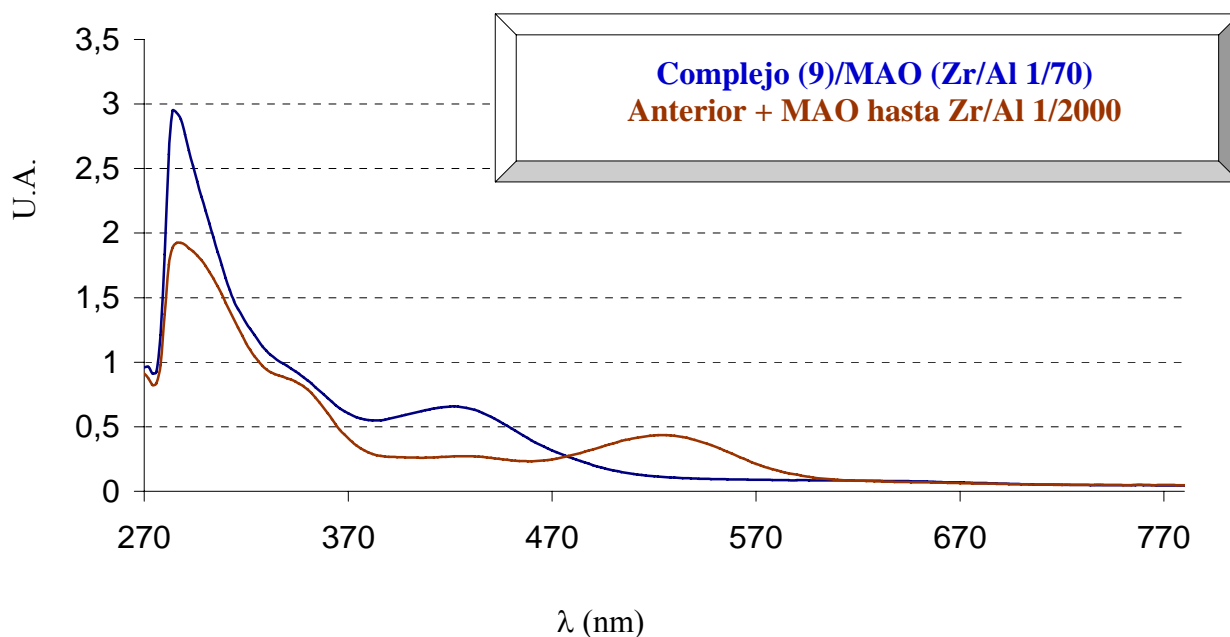


Figura 1.51

También se ha comprobado que el compuesto dimetilado (11) puede ser usado igualmente como precursor del catalizador, ya que tras la adición de MAO en relación 1:2000, se forma la especie activa, que presenta una actividad de 1333 KgPE/mol_{Zr} x h

➤ Influencia de la sustitución en los anillos indenilo

Para realizar el estudio de la influencia de la sustitución en el anillo, se han sintetizado los complejos $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_6\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ ^{44a)} y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$ ⁵⁷, realizándose sobre ellos la misma experiencia que para el complejo (9) (figura 1.52).

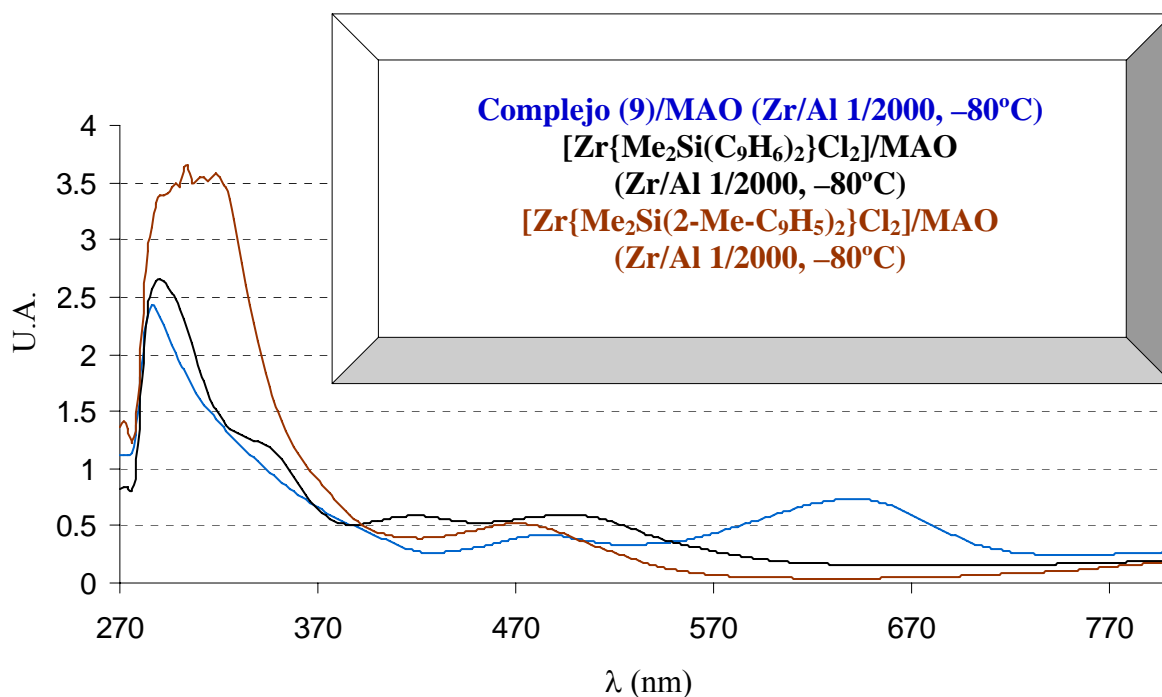


Figura 1.52

Como se observa, en ninguno de los dos casos se aprecia la formación del intermedio azul, obteniéndose, directamente la forma activa (IV). Por el contrario, la especie intermedia de color azul se ha identificado para todos los complejos sustituidos en posición 3 ($R=Me, Et, Pr, Bu, Bz$), descritos en esta Memoria, independientemente del tamaño del sustituyente.

➤ Influencia del puente

Para estudiar la posibilidad de que el tipo de puente influya en la aparición de la especie de color azul se han utilizado dos complejos cedidos por Repsol-YPF de igual estructura pero con distintos puentes: $[Zr\{H_4C_2(3-Et-C_9H_5)_2\}Cl_2]$ y $[Zr\{H_4C_2(3-Bu-C_9H_5)_2\}Cl_2]$. Sobre estas especies se han realizado las mismas experiencias que, anteriormente, se han realizado para el complejo (9). Se muestra sólo el espectro de una de las especies por ser estos, prácticamente, iguales (figura 1.53).

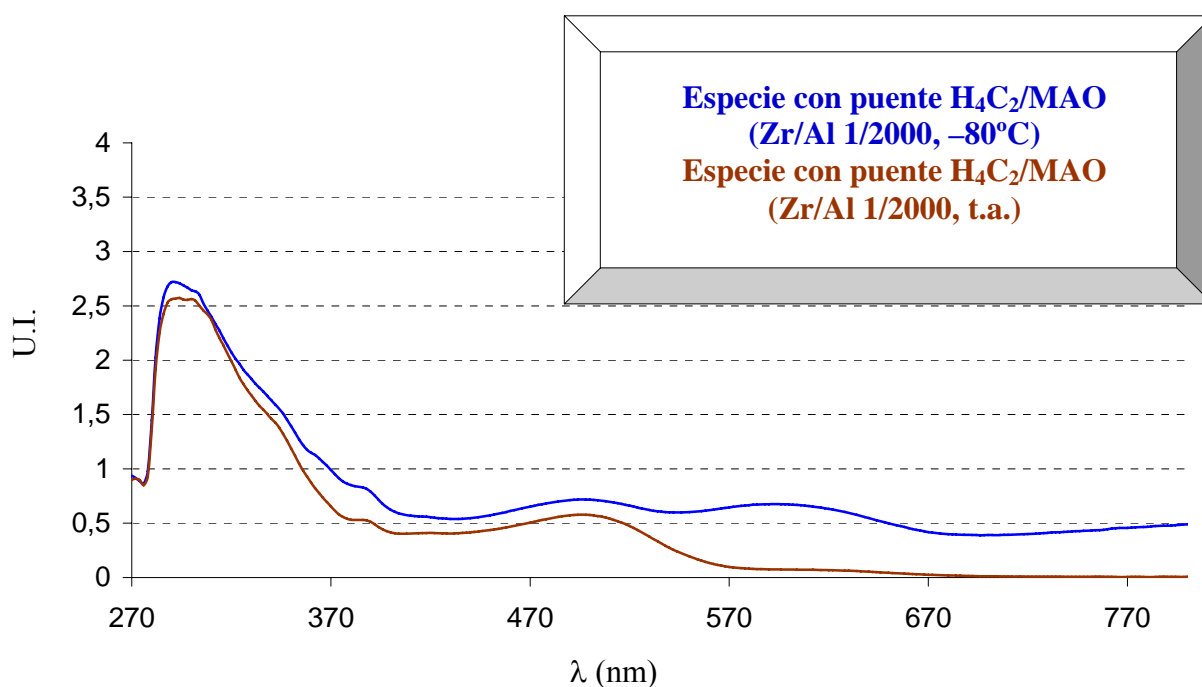


Figura 1.53

Para los complejos con puentes etenilo sustituidos en posición 3, se observa la aparición de la especie de color azul, aunque es más inestable que en el caso de los complejos que poseen un puente $SiMe_2$. En el caso de los complejos cedidos por Repsol-YPF, estos evolucionan, rápidamente, hacia la formación de la especie catalíticamente activa.

➤ Influencia del cocatalizador

Se ha observado que la adición de $AlMe_3$ sobre (9) en relación Al/Zr de 2000, a baja temperatura, no produce la especie azul. Por el contrario, no se observa ningún cambio en el espectro. Al aumentar la temperatura se observa la formación de la especie monometilo. Por otro lado, se ha reproducido el mismo experimento, utilizando MAO con bajo contenido en $AlMe_3$ (ver Discusión de Resultados de este capítulo, página 102). En este caso, sí se observa la formación de la especie azul, a baja temperatura.

Estos resultados podrían sugerir que el nuevo intermedio detectado se forma exclusivamente con las moléculas de MAO. Pero esta conclusión debe ser matizada, teniendo en cuenta la presencia de AlMe_3 residual en el MAO utilizado en este experimento.

➤ Adición de THF

Dada la posibilidad de que la especie azul sea alguna forma de aducto entre el metalloceno, a través de los ligandos cloruro, y centros de aluminio, ácidos de Lewis, se procedió a añadir una base de Lewis externa. En este caso, se decidió añadir THF para intentar romper ese posible aducto. Al adicionar THF en frío a la especie de color azul, el color de la disolución vira hacia un color amarillo intenso, el cual posee una longitud de onda máxima a 460 nm, que corresponde con la longitud de onda máxima para la especie dicloruro. Esto refleja que la especie azul es una especie intermedia previa a la formación de otras especies implicadas en el proceso de activación (figura 1.54).

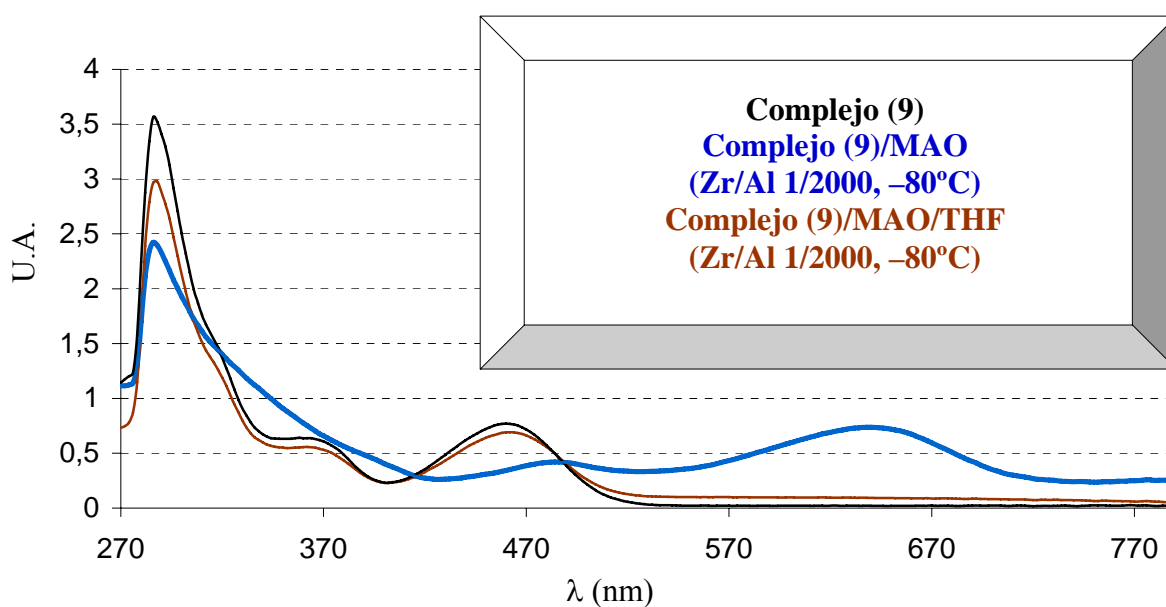


Figura 1.54

Como se ha comentado ya, al adicionar un exceso de MAO, en una relación Zr/Al 1/2000 al complejo (9) o, directamente, a la especie dimetilo (11), se produce la formación de la especie catiónica (IV). Sorprendentemente al adicionar THF sobre esa especie activa, se transforma en una sustancia que posee una longitud de onda máxima a 390 nm y que corresponde, exactamente, con el espectro del derivado dimetilado (11) (figura 1.55). Esto pone de manifiesto la reversibilidad existente en el mecanismo de formación de especies activas a partir de complejos metalloceno. En cualquier caso, es difícil establecer un posible mecanismo para la transformación de las especies activas (IV) en el complejo dimetilo (11).

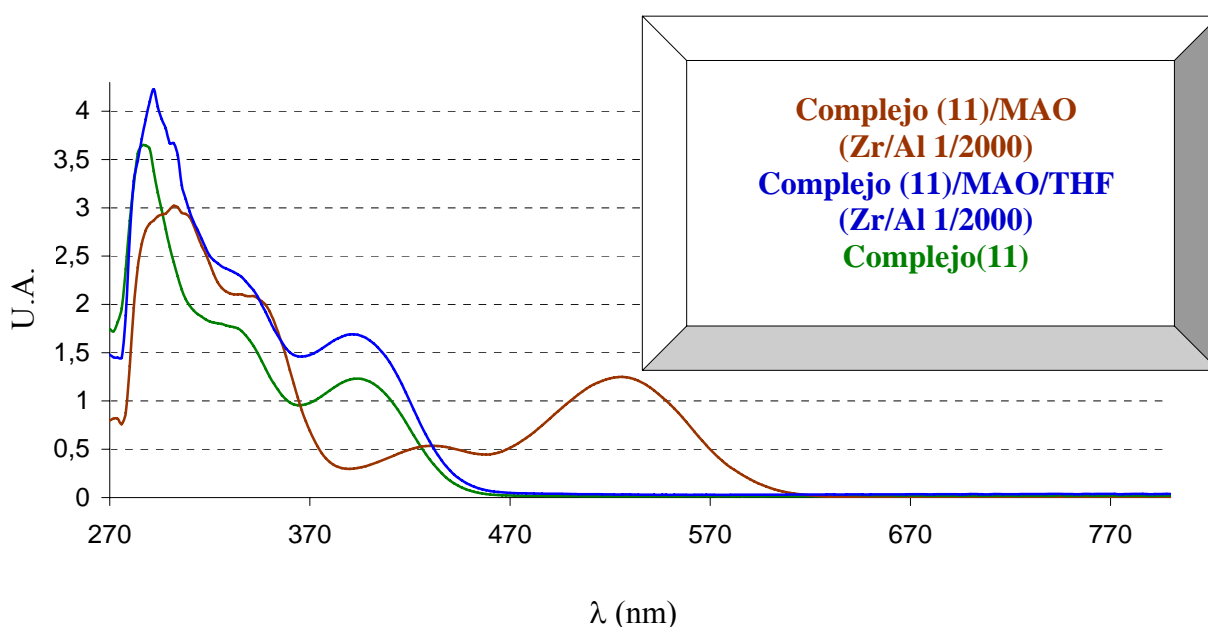


Figura 1.55

Las conclusiones de todos los estudios realizados para identificar la especie intermedia de color azul se resumen en los siguientes puntos:

1. Sólo es observable para el complejo dicloruro y no para el complejo dimetilado, ni para el monometilo.
2. Es apreciable e identificable para los complejos *ansa*-indenilo sustituidos en posición 3, no siéndolo para aquellos no sustituidos o sustituidos en posición 2.

3. Para complejos similares estructuralmente a los compuestos (6-10), pero que poseen un puente etenilo, aparece la especie de color azul, siendo más inestable y evolucionando, rápidamente, a la especie activa.
4. La especie azulada es reversible hacia la formación de la especie dicloruro, al adicionar THF.
5. La especie activa se transforma en el complejo dimetilo, tras adicionar THF.

Por lo tanto, la especie de color azul se postula como un intermedio, que no presenta actividad alguna en polimerización, en la que los ligandos cloruro del metalloceno se encuentran interaccionando con algunos centros de aluminio, ácidos, lo que produciría un gran descenso de densidad de carga sobre el átomo de circonio, dando lugar al desplazamiento batocrómico, con respecto al complejo dicloruro. Teniendo en cuenta que este intermedio azul evoluciona directamente hacia la especie (IV) y que no es observado tras adicionar más MAO al derivado monometilo, se puede proponer que la activación de los complejos descritos transcurre por una vía alternativa, cuando se lleva a cabo una adición directa de grandes cantidades de MAO. En cualquier caso, es plausible que en esta nueva vía se formen especies similares a las descritas en el mecanismo aceptado tradicionalmente, pero, con seguridad, todas esas especies interaccionan con el MAO.

Finalmente, la figura 1.56 recoge un esquema de todas las especies propuestas involucradas en la activación del complejo (9).

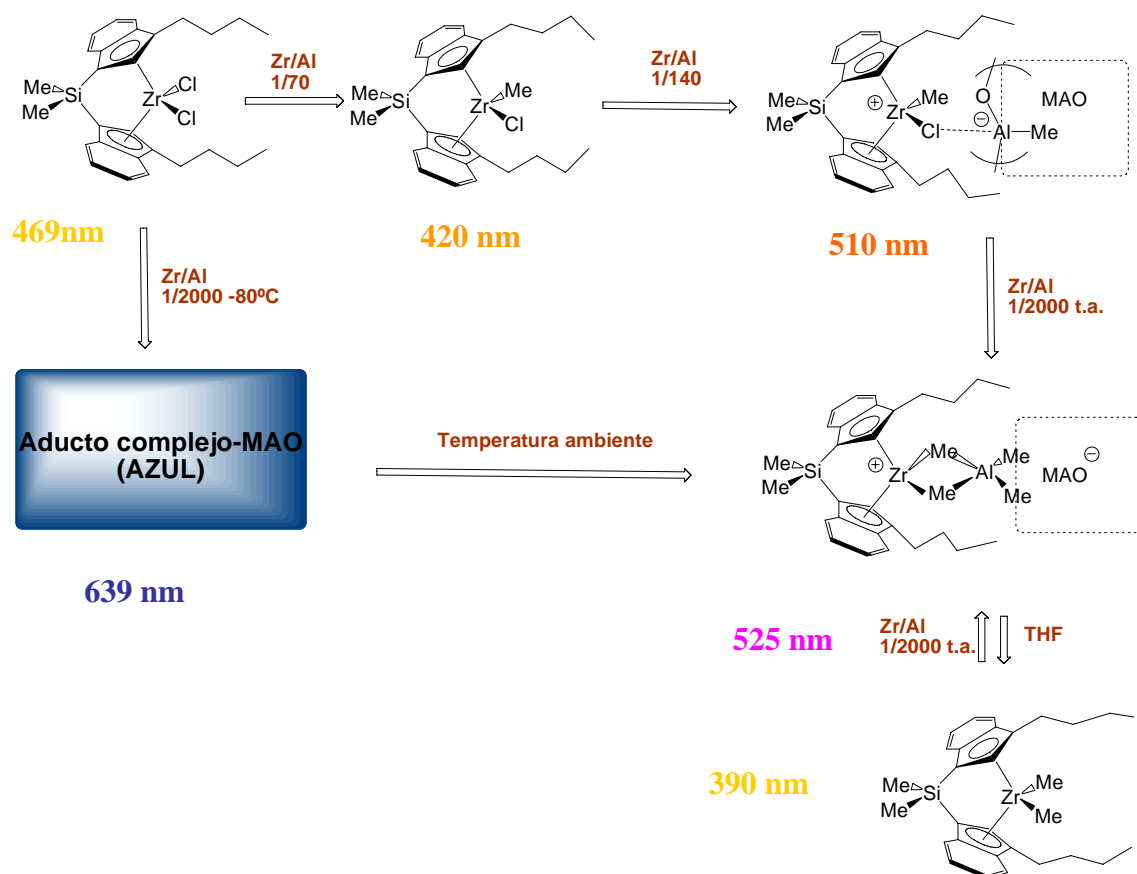


Figura 1.56: Proceso de activación del metalloceno (9)

✓ RESUMEN DE LOS RESULTADOS

1. Se ha llevado a cabo la síntesis de cinco derivados ansa-bis-indeno sustituidos en posición 3, así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas.
2. Se han utilizado los cinco derivados ansa-bis-indeno para sintetizar cinco complejos ansa-bis-indenilo de circonio con puentes SiMe_2 y sustituidos en posición 3. Se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas, análisis elemental, y difracción de Rayos X.
3. Se ha medido la actividad en polimerización de etileno de los complejos sintetizados, consiguiendo altas actividades, superiores a las presentadas por complejos referencia como Cp_2ZrCl_2 y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$.
4. Se han caracterizado los polímeros: a partir de los valores de las viscosidades intrínsecas, se ha calculado el promedio de pesos moleculares en viscosidad y se han medido los puntos de fusión. Se han obtenido pesos moleculares bajos, cumpliendo así el objetivo marcado, y puntos de fusión superiores a 130°C que indican una porcentaje bajo de ramificaciones en los polímeros obtenidos.
5. Se ha estudiado la estabilidad de los complejos circonoceno con respecto a la temperatura, la luz, y la estabilidad de la especie activada con respecto al tiempo. Los complejos obtenidos son moderadamente estables con respecto a la exposición a la temperatura o la luz durante tiempos prolongados. Las especies activadas se presentan muy estables en disolución.
6. Se han realizado estudios de reactividad del complejo (9), obteniendo las especies dimetilo (11) y dibencilo (12). Se ha llevado a cabo su caracterización mediante técnicas espectroscópicas y análisis elemental.
7. Se ha estudiado el efecto de la variación de la relación Zr/Al en la activación del complejo (9) mediante espectrofotometría Uv/Vis, observándose un nuevo intermedio de color azul.
8. Se ha estudiado el nuevo intermedio en el mecanismo de activación: se ha evaluado la influencia de la naturaleza de los ligandos, la influencia de la sustitución en los anillos indenilo, la influencia del puente, la influencia del cocatalizador y la influencia de la adición de THF.

Procedimiento Experimental

A. PREPARACIÓN DE LOS DERIVADOS ANSA-BIS-INDENO (1-5)

1. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_3$ (1)

A una disolución de (C_9H_8) (6.00 g, 51.65 mmol) en Et_2O , se adiciona $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (38.74 ml, 61.98 mmol), gota a gota y a -78°C . Después de 4 horas de agitación a temperatura ambiente, se adiciona SiMe_2Cl_2 (3.33 g, 25.83 mmol), gota a gota y a -78°C . La suspensión resultante se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el Et_2O a presión reducida y se extrae el compuesto con hexano (2 x 50 ml), obteniéndose un aceite de color amarillo que corresponde a $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (7.30 g, 98%).

Posteriormente, se disuelve $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (7.30 g, 25.51 mmol) en Et_2O y se adiciona, gota a gota y a -78°C , $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (38.00 ml, 60.74 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Sobre la suspensión formada se adiciona CH_3I (14.37 g, 101.24 mmol), gota a gota y a -78°C , y se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el producto se extrae con hexano (100 ml). Se adiciona sobre el mismo H_2O desionizada (100 ml), formándose dos fases. Por un lado, la fase orgánica se separa y la fase acuosa se vuelve a extraer con hexano (2 x 50 ml). Las fases orgánicas se unen y se secan con MgSO_4 . Se filtra la disolución y se añade carbón activo dejándose en agitación durante 30 minutos. La disolución se filtra y el disolvente se elimina a vacío, obteniéndose un aceite de color amarillo que se caracteriza como (1) (7.05 g, 88%).

2. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2)

La síntesis del derivado (2) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (1), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (7.30 g, 25.51 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (38.00 ml, 60.74 mmol) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (11.13 g, 101.24 mmol). Se obtiene un aceite de color amarillo que se caracteriza como (2) (7.58 g, 87%).

3. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (3)

La síntesis del derivado (3) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (1), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (7.30 g, 25.51 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (38.00 ml, 60.74 mmol) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (12.45 g, 101.24 mmol). Se obtiene un aceite de color amarillo que se caracteriza como (3) (8.48 g, 89 %).

4. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (4)

La síntesis del ligando (4) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el ligando (1), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (7.30 g, 25.51 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (38.00 ml, 60.74 mmol) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (13.87 g, 101.24 mmol). Se obtiene un aceite de color amarillo que se caracteriza como (4) (9.13 g, 90%).

5. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (5)

La síntesis del derivado (5) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (1), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (7.30 g, 25.51 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (38.00 ml, 60.74 mmol) y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ (8.66 g, 50.62 mmol). El compuesto se purifica por una columna de silica-gel, usando como diluyente una mezcla de hexano: CH_2Cl_2 1:1, dando lugar, tras la eliminación del disolvente a vacío, a un aceite de color amarillo que se caracteriza como (5) (5.34 g, 45%).

B. PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS ANSA-BIS-INDENILO DE CIRCONIO (6-12)

1. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\})\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_3$ (6)

Se disuelve $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_3$ (5.00 g, 15.80 mmol) en Et_2O (100 ml) y se adiciona $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (23.70 ml, 37.92 mmol), gota a gota y a -78°C , dejando la mezcla de reacción en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente, obteniéndose una suspensión de color amarillo. Sobre esta suspensión, se adiciona ZrCl_4 (3.69 g, 15.80 mmol) suspendido en tolueno (50 ml), a -20°C , dejando la reacción a esta temperatura durante 20 minutos para, posteriormente, dejarla en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente, obteniéndose una suspensión de color marrón-amarillo. Se elimina el Et_2O y el tolueno, y se adiciona CH_2Cl_2 . La suspensión formada se hace pasar por una placa filtrante G4 cubierta de celita y el sólido retenido en la placa se lava con CH_2Cl_2 (500 ml). El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida y el sólido obtenido se lava con hexano (100 ml) y Et_2O (200 ml) dando lugar a un sólido naranja cristalino que se caracteriza como (6) (1.16 g, 15 %).

2. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\})\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ (7)

La síntesis del compuesto (7) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (6), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ (5.00 g, 14.03 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (21.05 ml, 33.67 mmol) y ZrCl_4 (3.27 g, 14.03 mmol). De la suspensión obtenida de color marrón-amarillo se elimina el Et_2O y se hace pasar por una placa filtrante G4 cubierta de celita. El sólido retenido en la placa se lava con CH_2Cl_2 (300 ml). El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida y el sólido obtenido se lava con Et_2O (200 ml) dando lugar a un sólido naranja cristalino que se caracteriza como (7) (2.11 g, 30%).

3. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH₂CH₂CH₃ (8)

La síntesis del compuesto (8) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (6), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ R=CH₂CH₂CH₃ (5.00 g, 13.28 mmol), ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (19.91 ml, 31.85 mmol) y ZrCl₄ (3.10 g, 13.28 mmol). De la suspensión obtenida de color marrón-amarillo, se elimina el Et₂O y la disolución de tolueno se hace pasar por una placa filtrante G4 cubierta de celita. El sólido retenido en la placa se lava con tolueno (300 ml). El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida y el sólido obtenido se lava con Et₂O (200 ml) dando lugar a un sólido naranja cristalino que se caracteriza como (8) (1.78 g, 26%).

4. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH₂CH₂CH₂CH₃ (9)

La síntesis del compuesto (9) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (6), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ R=CH₂CH₂CH₂CH₃ (5.00 g, 12.48 mmol), ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (18.72 ml, 29.95 mmol) y ZrCl₄ (2.91 g, 12.48 mmol). De la suspensión obtenida de color marrón-amarillo se elimina el Et₂O y se hace pasar la disolución de tolueno por una placa filtrante G4 cubierta de celita. El sólido retenido en la placa se lava con tolueno (300 ml). El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida y el sólido obtenido se lava con Et₂O (200 ml) dando lugar a un sólido naranja que se caracteriza como (9) (2.45 g, 35%).

5. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)}_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH₂C₆H₅ (10)

La síntesis del compuesto (10) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (6), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ R=CH₂Ph (5.00 g, 10.67 mmol), ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (16.00 ml, 25.61 mmol) y ZrCl₄ (2.49 g, 10.67 mmol). De la suspensión obtenida de color marrón-amarillo se elimina el Et₂O y se hace pasar la disolución de tolueno por una placa filtrante G4 cubierta de celita. El sólido retenido en la

placa se lava con tolueno (300 ml). El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida y el sólido obtenido se lava con hexano (100 ml) y con Et₂O (200 ml) dando lugar a un sólido naranja cristalino que se caracteriza como (10) (2.68 g, 40%).

6. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}(\text{CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (11)

A una disolución en THF de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (0.30 g, 0.54 mmol) se le añade, gota a gota y a -78°C , MeMgBr (3 M en THF) (0.36 ml, 1.07 mmol), dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto del residuo formado mediante la adición de hexano y su posterior filtrado. El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo cristalino que se caracteriza como (11) (0.12 g, 42%).

7. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (12)

A una disolución en THF de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (0.30 g, 0.54 mmol) se le añade, gota a gota y a -78°C , $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_2$ disuelto en 15 ml de THF (0.19 g, 0.54 mmol), dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto del residuo formado mediante la adición de hexano y su posterior filtrado. El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo cristalino que se caracteriza como (12) (0.28 g, 55%).

C. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LOS ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Los ensayos de polimerización se realizaron en un reactor de vidrio de 150 ml de capacidad equipado con un agitador de paletas, con transmisión magnética, y termostatzado a 70°C con ayuda de un baño de aceite de vaselina (figura 1.57).



Figura 1.57: Reactor de polimerización equipado con un agitador de paletas

Se introducen en el reactor 6 μ mol del complejo, disuelto en 20 ml de tolueno, y se añade, sobre éste, el cocatalizador en una relación Zr/Al de acuerdo al estudio a realizar, dejándose la mezcla en agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se introducen en el reactor, en el siguiente orden, tolueno destilado fresco (80 ml) y TIBA (2 ml) como scavenger. El nitrógeno se elimina y se introduce un flujo continuo de etileno (1.5 bar), dejándose en agitación durante 30 minutos. Se elimina la presión de etileno y el exceso de cocatalizador se destruye por adición de una mezcla de metanol-HCl (90:10). El polímero obtenido se aísla por filtración en placa de vidrio fritado, se lava con metanol y se seca a vacío, a temperatura ambiente, durante 24 horas.

D. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA OBTENCIÓN DE LOS PESOS MOLECULARES DE LOS POLIETILENOS

1. Fundamentos teóricos

El método más extendido y a la vez más simple a la hora de hacer medidas rutinarias con el objeto de caracterizar las macromoléculas consiste en la medida de la viscosidad de disoluciones de polímeros.

La viscosidad intrínseca de un polímero en disolución depende del disolvente empleado y de la temperatura. La viscosidad intrínseca de un polímero aumenta al aumentar el peso molecular de la muestra. La variación de la viscosidad intrínseca con el peso molecular varía de la siguiente forma:

$$\eta_{intrínseca} = KM^a \quad (1)$$

Esta ecuación se denomina ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada*, donde K y a son constantes que dependen de la temperatura y son independientes del peso molecular. a suele adoptar valores entre 0.5 y 0.8 para la mayoría de los polímeros.

Si η es la viscosidad de la disolución y η_o es la viscosidad del disolvente puro. Se define la viscosidad específica:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_o) / \eta_o$$

En general η_{sp} aumenta con la concentración de forma algo más compleja que una simple proporcionalidad por lo que η_{sp}/c sigue siendo función de c.

$$\eta_{sp}/c = \eta + K(\eta)^2 c + \dots$$

Así η_{sp}/c sólo es igual a η en el caso límite de que la concentración sea 0

$$\eta_{intrínseca} = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

Si se representa η_{sp}/c frente a c en la zona diluida se debe obtener una variación lineal de ordenada en el origen $\eta_{intrínseca}$ y de pendiente $K(\eta)^2c$. También se puede obtener $\eta_{intrínseca}$ de la ordenada en el origen al representar $1/c \ln(1 + \eta_{sp})$ frente a c , ya que $1/c \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta - K(\eta)^2c$. Suele hacerse la media del resultado de ambas representaciones.

Con el valor obtenido de $\eta_{intrínseca}$ se determina el peso molecular del polímero mediante la ecuación (1). El peso molecular obtenido (M_v) es conocido como el peso molecular promedio en viscosidades, que cuando $a=1$ es igual al peso molecular promedio en peso, M_w . M_v se encontrará entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (M_n), siendo $M_n < M_v < M_w$.

2. Procedimiento experimental

La viscosidad de un fluido se puede determinar midiendo su velocidad de flujo por un tubo capilar. El volumen V de líquido que fluye a través de un capilar de radio r durante un tiempo t bajo una presión constante, viene dado por la ecuación de *Pouseville*:

$$V = \pi P t r^4 / 8 l \eta$$

siendo l la longitud del tubo.

Como la dimensión del capilar y el volumen de líquido son constantes

$$\eta = K P t$$

La viscosidad absoluta es difícil de determinar, sin embargo, la relación de viscosidad de dos líquidos puede determinarse fácilmente mediante un viscosímetro. La presión P en virtud de la cual se desplaza el líquido de densidad d a lo largo del capilar del viscosímetro es $h \times d \times g$, (h es la diferencia de alturas entre las señales del instrumento). Por ello, P es proporcional a la densidad. La relación entre las viscosidades η_1 y η_2 de dos líquidos de densidades d_1 y d_2 es:

$$\eta_1 / \eta_2 = d_1 t_1 / d_2 t_2$$

Siendo las disoluciones bastante diluidas no es erróneo el admitir que sus densidades son prácticamente iguales a las del disolvente puro. Así se define:

$$\eta_{relativa} = t_{disolución} / t_{disolvente}$$

Por lo tanto se define la viscosidad específica como:

$$\eta_{sp} = t_{disolución} - t_{disolvente} / t_{disolvente}$$

De tal forma que:

$$\eta_{relativa} = 1 + \eta_{sp}$$

Para las medidas de las viscosidades intrínsecas, se utilizó un viscosímetro de Ostwald (figura 1.58). Se mide el tiempo que tarda la disolución de pasar de la medida h_1 a la h_2 .

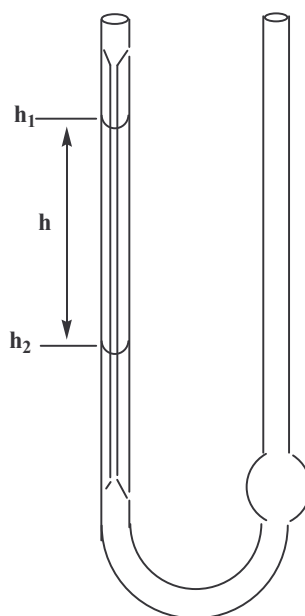


Figura 1.58: Viscosímetro de Ostwald

El polietileno se disuelve en decalina y las medidas se realizan a 135°C, utilizando un valor de $K=6.77 \times 10^{-4}$ y un valor de $a=0.67$.⁶³

⁶³ Kurata, M.; Tsunashima, Y.; Iwama, M.; Kamada, K.; in *Polymer Handbook*, 2nd ed. Brandrup, J. and Immergut, W.H.; John Wiley & Sons, New York, 1975.

Se eligen cuatro concentraciones para cada polímero y se miden tres tiempos de caída para cada concentración distinta. Se toman los tiempos medios para cada concentración. Se calcula la η_{sp}/c y $1/c(\ln\eta_{relativa})$ para cada concentración y se representan con respecto a la concentración. Las dos rectas cortan el eje de ordenadas prácticamente en el mismo punto, se toma la media de ambos cortes, siendo éste el valor de la viscosidad intrínseca.

Con el valor de la viscosidad intrínseca, se obtendrá de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* el valor de peso molecular promedio en viscosidades.

Como ejemplo, se muestra la medida de pesos moleculares para el polietileno obtenido por el complejo Cp_2ZrCl_2 :

Medida de M_v para el polietileno de Cp_2ZrCl_2

1. Medida de tiempos

Se preparan 10 ml de una disolución de polietileno en decalina de 1 g/dl, se toman 0.6 ml, se añade 1.4 ml de decalina y se mide su viscosidad. A partir de estos 2 ml se van haciendo distintas diluciones para obtener el resto de concentraciones. La disolución resultante siempre debe tener 2 ml (tabla 1.28).

0.25 g/dl

Se adicionan 0.4 ml se homogeniza y se eliminan 0.4 ml de la disolución

0.20 g/dl

Se adicionan 0.5 ml se homogeniza y se eliminan 0.5 ml de la disolución

0.15 g/dl

Se adicionan 0.7 ml se homogeniza y se eliminan 0.7 ml de la disolución

Tabla 1.28

Concentración	Tiempos			η_{sp}/c	$\ln(\eta_{relativa})/c$
	t_1	t_2	t_3		
0.30 g/dl	117.19	117.28	117.21	2.99	2.13
0.25 g/dl	101.81	101.53	102.10	2.59	1.99
0.20 g/dl	91.31	91.08	91.13	2.35	1.93
0.15 g/dl	82.15	81.88	82.19	2.19	1.89

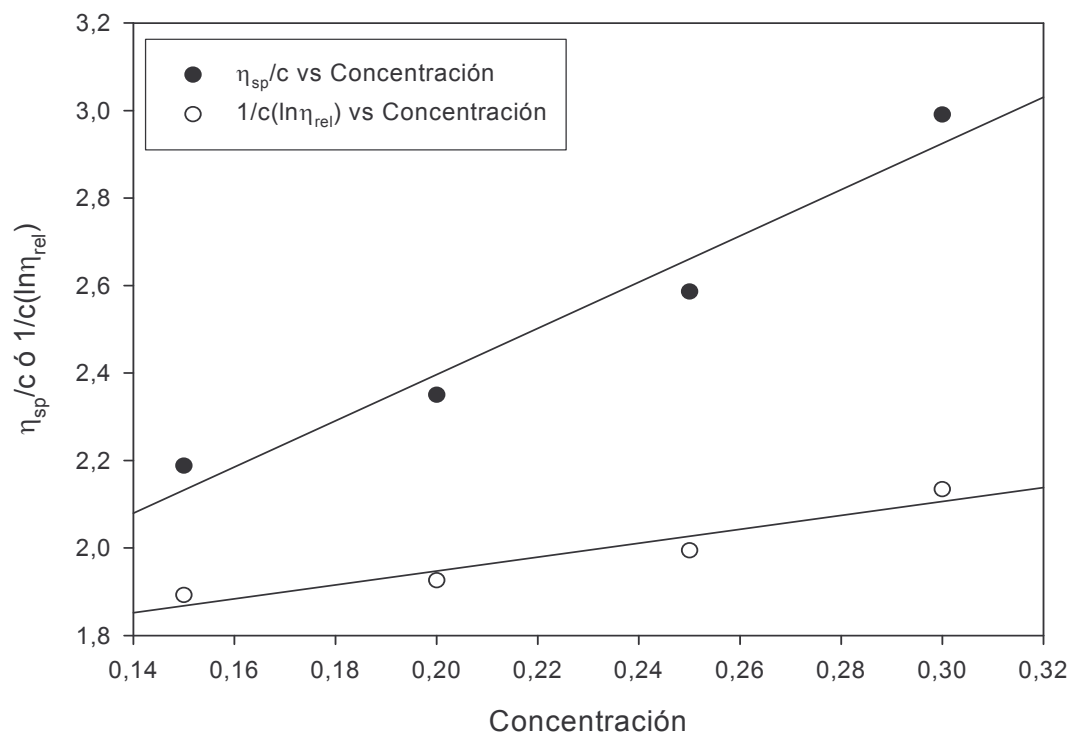
2. Representación gráfica

Se representan dos gráficas:

- η_{sp}/c vs c $\eta = 1.34$ $r = 0.97$
- $\ln(\eta_{relativa})/c$ vs c $\eta = 1.63$ $r = 0.96$

$$\eta_{intrínseca} = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = \lim_{c \rightarrow 0} (1/c \ln(\eta_{relativa}))$$

$$\eta = 1.49 \text{ dl/g}$$



3. Obtención de M_v

$$K=6.77 \times 10^{-4}$$
$$a=0.67$$

$$\eta = KM^a$$

$$\log M_v = \log(\eta/K)/a$$

$$M_v = (\eta/K)^{1/a}$$

$$M_v = (\eta/6.77 \times 10^{-4})^{1.49}$$

$$M_v = 97257 \text{ g/mol}$$

E. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA REALIZACIÓN DE LOS ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En una cubeta de cuarzo de 1 cm de longitud y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se preparan disoluciones de tolueno, con una cantidad fija de complejo de 4.2×10^{-5} moles, y la cantidad necesaria de cocatalizador de acuerdo al estudio a realizar. Para la preparación de las disoluciones en cubeta, previamente se prepara una disolución de 50 mg del complejo en 50 ml de tolueno. De esta disolución se toma el volumen necesario de disolución de complejo, con ayuda de una micropipeta, para conseguir la cantidad fija de moles de complejo en la cubeta. De igual forma, se introducen los moles de cocatalizador necesarios de acuerdo al experimento a realizar.

Los espectros de absorción se realizaron en el rango de 190-900 nm, utilizando tolueno como referencia, usando un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2501-PC.

Bibliografía

1. a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541. b) Natta, G.; *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
2. Boor J.; Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and polymerization, Academic Press, Inc. New York*, **1979**.
3. Galli, P.; Barbe, P. C.; Noristi, L.; *Die Angew. Makromol. Chem.* **1984**, 120, 73.
4. Wilkinson, G.; Birmingham, I. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.
5. Fischer, E. O.; *Angew Chem.* **1952**, 22, 620.
6. a) Natta, G.; Pino P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708. b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
7. a) Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E.; *J. Polym. Sci.* **1967**, 16, 2333. b) Patat, F.; Sinn G.; *Angew. Chem.* **1958**, 70, 496.
8. Reichert, K. H.; Meyer, K. R.; *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163.
9. Long, W. P.; Breslow, D. S.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
10. a) Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwing, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Wollmer, H. J.; *Angew. Chem.* **1976**, 88, 688. b) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 630.
11. Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
12. Kaminsky, W.; Arndt, M.; *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 143.
13. Kaminsky, W.; *Catalysis Today*, **1994**, 20, 257.
14. a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414. b) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267. c) Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664.
15. a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mctavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 849. b) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroniani, S.; Mctavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8728.
16. a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049. b) Small, B. L.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.

17. a) Bird, C.; *Its Shape is Changing: Poliolefins, Plastics World*, **1982**, 38. b) Bird, C.; *Plastics World, Dow Making LLDPE in Autoclave*, **1982**, 42.
18. a) Kaminsky, W.; Bark, A.; Arndt, M.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83. b) Kaminsky, W.; Engehausen, R.; Koopf, J.; *Angew. Chem*, **1995**, 107, 2469.
19. Idemitsu Kosan Co.Ltd, *JP 0,267,328*, **1990**.
20. Idemitsu Kosan Co.Ltd, *JP 0,392,345*, **1991**.
21. Collins, S.; Ward, D. G.; Suddaby, K.H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 7222.
22. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyaka, S.; Nakamura, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9679.
23. Pasynekiewicz, S.; *Polyhedron*, **1990**, 9, 429.
24. Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
25. Bochmann, M.; Cuenca, T.; Ardí, D. T.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 10.
26. a) Fischer, D.; Mülhaupt, R.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C7. b) Weiss, H.; Ehrig, M.; Alhrichs, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4919. c) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T.; *Organometallics*, **1994**, 13, 432.
27. a) Kashiwa, N.; *Polymer*, **1980**, 12, 603. b) Kashiwa, N.; Yoshitake, J.; *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1133. c) Simonazzi, T.; Cecchin, G.; Mazullo, S.; *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 303.
28. Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 225.
29. Herwig, J.; Kaminsky, W.; *Polym. Bull.* **1983**, 9, 464.
30. Tsutsui, T.; Kashiwa, N.; *Polym. Commun.* **1988**, 29, 180.
31. Blom, R.; Dahl, I. M.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 442.
32. Fischer, D.; *Dissertation, Universität Freiburg*, **1992**.
33. Del Amo B.; *Rev. Plast. Mod.* **1995**, 469, 42
34. Story, B. A.; Knight, G. W.; in *Proceedings of Metcon'93, Catalysts Consulting, Spring House, PA*, **1993**, 112.
35. a) Resconi, L.; Jones, R. L.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A.; *Organometallics*, **1996**, 15, 998. b) Grasmeder, J. R.; *Proceedings of New Plastics' 98*; London, **1998**.
36. House, H. O.; McDaniel, X. C.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 42, 2155.

37. a) Greifentein, L. G.; Lambert, J. B. M.; Nienhuis, R. J.; Fried, H. E.; Paganini, G. A.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 46, 5125. b) Davidson, A.; Rakita, P. E.; *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 407. c) Dehmolw, E. V.; Bollmann, C.; *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5773.
38. Resconi, L.; Caballo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F; *Chem Rev.* **2000**, 100, 1153.
39. Balboni, D.; Moscardi, G.; Baruzzi, G.; Braga, V.; Camuratti, I.; Piemontesi, F.; Resconi, L.; Ninfant'ev, I. E.; Venditto, V.; Antinucci, S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2010.
40. Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Kuz'mina, L.G.; Luzikov, Y. N.; Sitnikov, A. A.; Sizan, O. E.; *Síntesis*, **1997**, 469.
41. Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Lehtonen, A.; Eklhom, P.; Näsman, J. H.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 181.
42. Dang, V. A.; Yu, L-C.; Balboni, D.; Dall'Occo, T.; Resconi, L.; Mercandelli, P.; Monet, M.; Sironi, A.; *Organometallics*, **1999**, 19, 18.
43. a) Nifant'ev, I.E.; Ivchenko, P.V.; *Organometallics*, **1997**, 16, 713. b) Erker, G.; Aulbach, H.; Knickmeier, M.; Wingbermüle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590. c) Halterman, R. L.; Schumann, H.; Dübner, F.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 12, 604.
44. a) Spaleck, W.; Antber, M.; Rohrmann, M.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1347. b) Spaleck, W.; Küber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E.; *Organometallics*, **1994**, 13, 954. c) Kashiva, N.; Cojo, S.; Imuta, J.; Tsutsui, T. *In Metalorganic Catalysts for Syntesis and Polymerization*; Kaminsky, W., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1999**; p 30. d) Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S.; *Macromolecules*, 1995, 28, 3074. e) Leino, R.; Luttikhedde, H.; Wilen, C-E.; Sillanpää, R.; Näsman, J. H.; *Organometallics*, **1996**, 15, 2450. f) Spaleck, W.; Antber, M.; Börm, L.; Röhrmann, Jürgen, Lüker, H.; *ES 2116,263*, **1998**. g) Ion, S. C.; Park, J-W.; Jung, H- S.; Song, H.; Park, J. T.; Woo, S.I.; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 559, 149. h) Ewen, J.A.; *US 5459,117*, **1995**.
45. Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R.; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 296.
46. Denney, R.; *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons. New York, **1987**.

47. Mäkelä, N. I.; Knunttuila, H. R.; Linnoletti, M.; Pakkanen, T. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2001**, 1, 91.
48. Pèdeutour J-N.; Radhakrishnan J.; Cramail H. ; Deffieux, A.; *Polym. Int.* **2002**, 973.
49. a) Pèdeutour, J-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 176, 87. b) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1451. c) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1459. d) Pèdeutour, J-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 174, 81.
50. Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J.; Ott, M.; Rytter, E., Stovngeng, J. A.; *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem* **2000**, 38, 3106.
51. Barron, A. R.; *Organometallics*, **1995**, 14, 3581.
52. Tritto, I., Meàlares, C.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3963.
53. a) Wieser, U.; Schaper, F.; Brintzinger, H-H.; Mäkelä, N. I.; Knuuttila, H. R.; Leskela, M.; *Organometallics* **2002**, 21, 541. c) Mäkelä-Vaarne, N. I.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 9, 3395. d) Mäkelä-Vaarne, N. I.; Knuuttila H. R.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 11, 3854. e) Mäkelä-Vaarne, N.; *Academic Dissertation, Helsinki*, **2003**.
54. Wild, F. R. P.; Wasiucionek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 71.
55. Alt, H. G.; Köpl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
56. Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.; Wild, F.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.
57. Hermann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1511.
58. Pédeutour, J-P.; Radhakrishnan, K.; Cramail, H. ; Deffieux, A. ; *J. Mol. Catal. A, Chemical* **2002**, 185, 119.
59. Pédeutour, J-P.; Cramail, H. ; Deffieux, A. ; *J. Mol. Catal. A, Chemical*, **2001**, 174, 81.
60. Immergut, E.H. ; Grulke, E. A.; *Polymer Handbook 4th Ed.*; John Wiley & Sons, **1999**.

61. Quinn, F.A. ; Mandelkern, L. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3178.
62. Pèdeutour, J-N.; Radhakrishnan, J.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Polym. Int.* **2002**, 973.
63. Kurata, M.; Tsunashima, Y.; Iwama, M.; Kamada, K.; in *Polymer Handbook*, 2nd ed., Brandrup, J. and Immergut, W.H.; John Wiley & Sons, New York, **1975**.

Capítulo 2

*Derivados indenilo y
ciclopentadienilo de circonio con
grupos funcionales para su
heterogeneización*

Antecedentes Bibliográficos

A. CATALIZADORES SOPORTADOS

1. Introducción

Una vez conocidas y asumidas todas las ventajas de los catalizadores metalloceno con respecto a los catalizadores clásicos Ziegler-Natta, el siguiente paso que hay que abordar es el de la adaptación de estos a los procesos existentes a nivel industrial. Existen procesos industriales en los que sería deseable explotar la potencialidad de los catalizadores homogéneos, pero en fase heterogénea, para lo cual es necesario que el catalizador esté soportado sobre un soporte inorgánico para ser plenamente operativo. Refiriéndonos al proceso de polimerización, dependiendo del tipo de producto que se quiera obtener o del proceso existente, es aconsejable utilizar un catalizador homogéneo o heterogéneo. Así, los sistemas catalíticos solubles han sido usados con éxito para producir copolímeros de etileno de baja densidad y baja cristalinidad en procesos en disolución, mientras que los sistemas catalíticos soportados están siendo utilizados para producir polímeros y copolímeros de alta densidad y mayor cristalinidad en procesos en suspensión o en fase gas.

Dentro del campo de la polimerización de olefinas antes mencionado, los sistemas catalíticos soportados muestran una serie de características que les hacen particularmente apropiados en procesos de polimerización en suspensión:

- Se ha comprobado experimentalmente que producen una morfología apropiada de las partículas del polímero, que se obtiene, generalmente, definida por la forma de las partículas del catalizador soportado que se utiliza, gracias al fenómeno de réplica. Este hecho es de considerable importancia práctica.
- Los catalizadores soportados producen menos adherencias en las paredes y elementos de agitación del reactor de polimerización, evitando de este modo el fenómeno conocido como “fouling”, situación que obligaría a parar la producción para su limpieza.
- Los catalizadores heterogeneizados necesitan una menor relación Al/Zr que los catalizadores homogéneos, llegando a valores muy económicos, con relaciones Al/Zr de 50-300.

De estas ventajas se deduce la importancia y necesidad de desarrollar métodos para heterogeneizar compuestos metalloceno solubles que sean catalizadores en fase homogénea.

Por otra parte, los sistemas catalíticos soportados tienen algunas desventajas en relación con los catalizadores homogéneos:

- Suelen presentar una actividad menor que los homogéneos, debido, entre otras razones, a que el compuesto organometálico puede interaccionar de diferentes maneras con el soporte, produciendo especies inactivas en polimerización.
- Presentan la gran dificultad del estudio de las especies químicas contenidas en materiales sólidos.

El soporte inorgánico más utilizado es la sílice. Son muchas las sílices existentes en la actualidad poseyendo un amplio rango de tamaño de partículas, áreas de superficie y volúmenes de poro. La sílice más común posee un tamaño de partícula de 100 μm , pero las sílices usadas para soportar catalizadores metalloceno deben de poseer un tamaño de partículas aproximado de 50 μm . Las propiedades químicas de la sílice amorfa están gobernadas por las propiedades químicas de la superficie, especialmente por la presencia de grupos silanoles. En la figura 2.1 se muestran los cambios que se producen en la superficie de la sílice después de un tratamiento térmico.

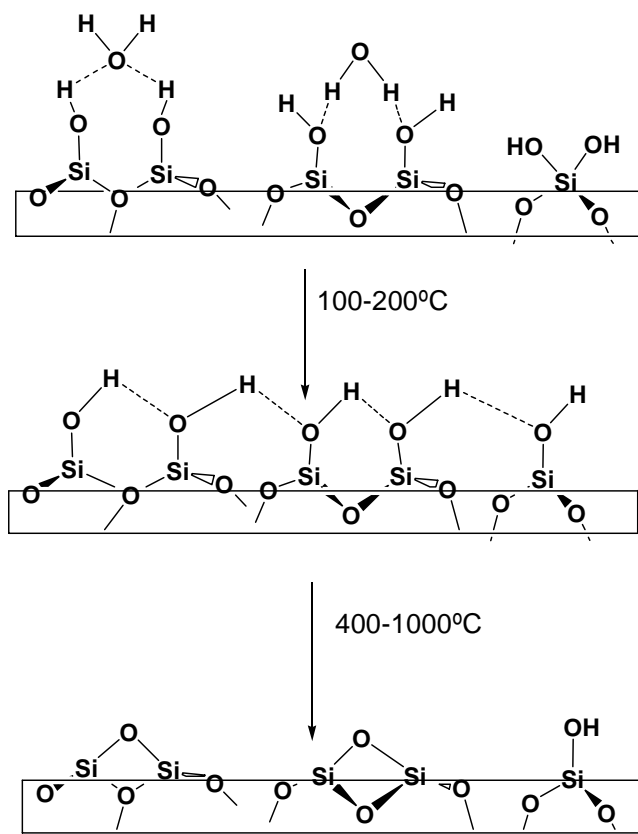


Figura 2.1: Representación esquemática de la deshidroxilación de la superficie de la sílice

2. Métodos de heterogeneización

Existen numerosas técnicas de heterogeneización que buscan optimizar la actividad del catalizador y la morfología de la partícula silicea y que afectan a las propiedades del polímero final. Básicamente existen cuatro métodos de soportar el catalizador:

- Heterogeneización del catalizador sobre sílice previamente tratada con MAO.*
- Heterogeneización del catalizador sobre sílice para posteriormente tratarla con MAO.*
- Reacción química con formación de un enlace covalente entre el compuesto organometálico y el soporte.*
- Obtención del derivado organometálico “in situ” sobre sílice.*

a) Heterogeneización del catalizador sobre sílice previamente tratada con MAO

Consiste en soportar en primer lugar el MAO sobre la sílice para, posteriormente, añadir una disolución del compuesto organometálico.

Fueron Welborn¹ y Takahashi² los primeros que hicieron reaccionar la sílice con una disolución en tolueno de MAO, decantaron la disolución y aislaron la sílice modificada con MAO. Después, la hicieron reaccionar con $\text{Cp}_2'\text{ZrX}_2$ (Cp=anillo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, X=Cl, Me) para dar lugar al catalizador final, usado para la obtención de polímeros y copolímeros en fase gas.

Un método alternativo de generar el aluminoxano “in situ” se realiza mediante la hidrólisis del alquilaluminio con agua en presencia del soporte. La distribución elemental del aluminio sobre la sílice se localiza sobre la superficie de las partículas, no encontrando aluminio en los poros de las mismas. La sílice modificada se hace reaccionar posteriormente, como se ha comentado, con $(^n\text{BuCp}_2)\text{ZrCl}_2$ y se observa el crecimiento de la cadena polimérica mediante microscopía electrónica, no detectándose fragmentación alguna de las partículas, a la vez que el polímero se forma irregularmente sobre la superficie.³

b) Heterogeneización del catalizador sobre sílice para posteriormente tratarla con MAO.

Consiste en poner en contacto una disolución del compuesto con un sólido inorgánico, como la sílice, y posterior eliminación del líquido por filtrado y del disolvente adsorbido en el sólido por secado.

La unión del compuesto con el sólido puede ser de diferente naturaleza y comprende desde interacciones débiles de fisisorción hasta verdaderas reacciones químicas que modifican la naturaleza química del compuesto soportado.

¹ Welborn, H. C.; *U.S. Patent* 4,808,561, **1989**; *Chem. Abstr.* **1987**, 106, 157033.

² Takahashi, T.; *U.S. Patent* 5,026,797, **1991**; *Chem. Abstr.* **1989**, 11, 58539.

³ Goretzki, R.; Fink, G.; Tesche, B.; Steinmetx, B.; Rieger, R.; Uzick, W.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, 37, 677.

El soporte más utilizado es la sílice cuya superficie está constituida por grupos Si-OH de diversas formas dependiendo de la temperatura de deshidratación (figura 2.2).

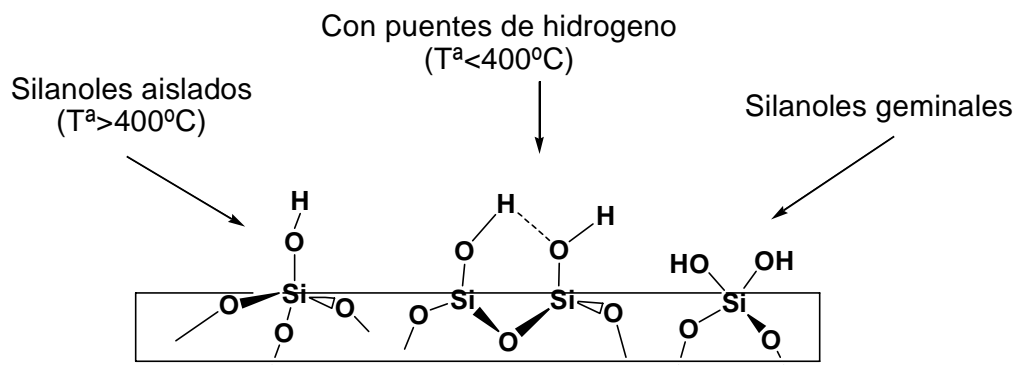


Figura 2.2: Posibles grupos hidroxilos en la superficie de la sílice

Los complejos metalloceno dicloruro podrán reaccionar con estos grupos hidroxilos para formar unidades Si-O-M que pueden convertirse en especies activas tras la adición de MAO.

En algunos casos, los grupos hidroxilos pueden tener un efecto de deterioro sobre el catalizador, como por ejemplo, en el caso del complejo $\text{rac}[\text{Zr}\{\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$, que no presenta actividad al soportarse sobre una sílice con grupos hidroxilos, debido a la descomposición del catalizador.⁴ Sorprendentemente, otros grupos de investigación sugieren que la presencia de grupos hidroxilos es beneficioso para el anclaje de un mayor número de centros de Al procedentes del MAO sobre el soporte. Estos resultados contradictorios dependen del complejo metálico utilizado y del procedimiento de anclaje del catalizador.

Blitz y col.⁵ estudiaron la adsorción de complejos del tipo Cp_2MCl_2 sobre una sílice tratada a 600°C y su posterior activación con MAO, sugiriendo el siguiente esquema de reacción (figura 2.3).

⁴ Collins, S.; Kelly, W.M.; Holden, D.A.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 1780.

⁵ Dufrene, N.G.; Blitz, J.P.; Meverden, C.C.; *Microchem. J.* **1997**, 55, 192.

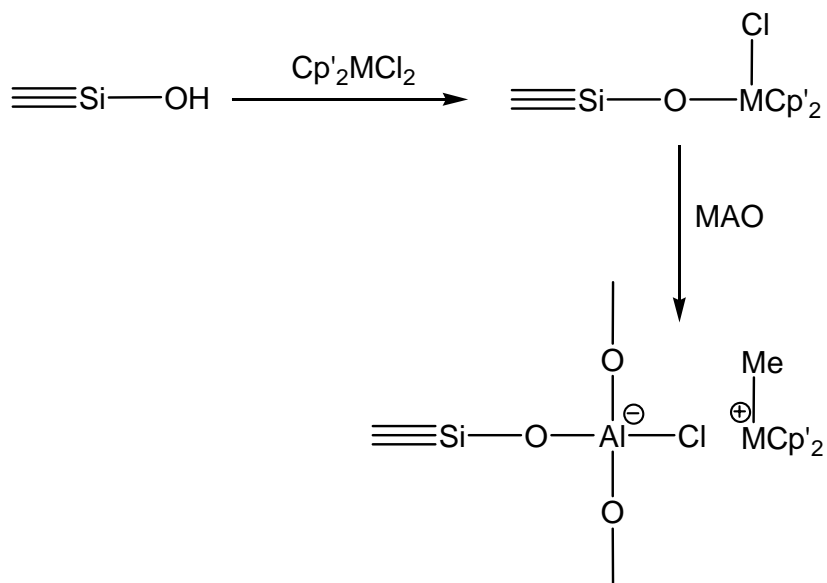


Figura 2.3: Mecanismo de activación de la especie Cp_2ZrCl_2 soportada sobre la sílice

También, pueden producirse reacciones químicas de distinta naturaleza y generar especies radicalmente diferentes a los compuestos de partida y, por lo tanto, inactivas como catalizadores en polimerización de α -olefinas, como las sugeridas por *Collins y col.*⁴ (figura 2.4).

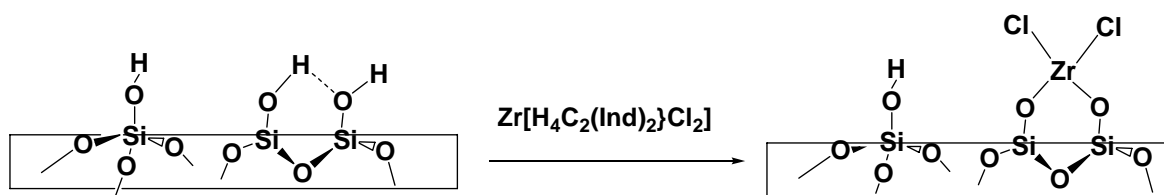


Figura 2.4: Generación de especies inactivas de cara a la polimerización

c) Reacción química con formación de un enlace covalente entre el compuesto organometálico y el soporte.

Este método suele estar basado en la reacción de un grupo contenido en el compuesto organometálico a soportar, con los grupos Si-OH superficiales existentes en la sílice, tratando siempre de preservar la estructura molecular del compuesto organometálico y evitando la formación de especies no deseadas.

La compañía *Hoechst*, reivindica en sus patentes la utilización de compuestos con grupos Si(OR)₂ para producir la citada unión química covalente (figura 2.5).

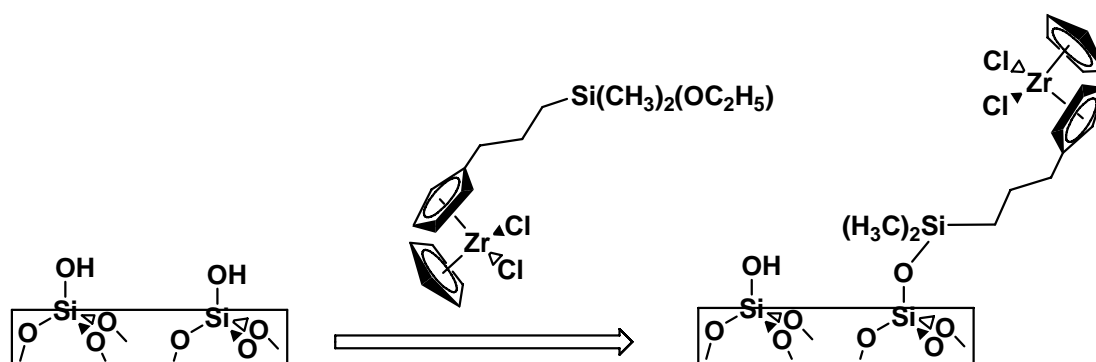


Figura 2.5: Unión química covalente entre el metaloceno y los grupos silanoles

Esta ampliamente demostrado que al calentar la sílice a elevadas temperaturas para obtener sílice altamente deshidroxilada se forman estructuras cíclicas de cuatro miembros con enlaces Si-O⁶. Estos enlaces son muy reactivos debido a la distorsión que presentan los ángulos O-Si-O y Si-O-Si.⁷

⁶ a) Morrow, B.A.; Devi, A.; *Trans. Faraday. Soc.* **1972**, 68, 403. b) Dubois, L.H.; Zegarski, B.R. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1191.

⁷ Fink, M.J.; Haller, K.J.; West, R.; Michl, J.; *J. Am. Chem.Soc.* **1984**, 106, 822.

Blümel y col.⁸ han demostrado mediante estudios de ^{13}C -RMN en estado sólido que los ligandos alcoxosilanos reaccionan con la sílice altamente deshidroxilada siguiendo el siguiente esquema de reacción (figura 2.6):

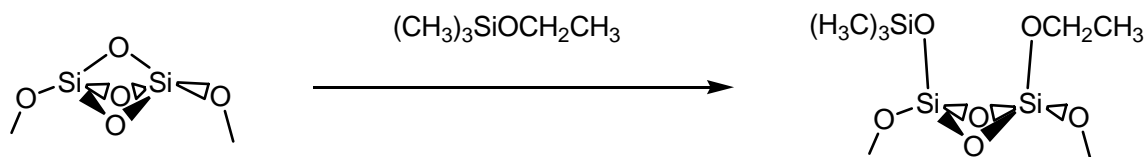


Figura 2.6: Experiencias de *Blümel y col.* para demostrar la reactividad de los puentes siloxanos en la superficie de la sílice

Uno de los métodos más novedosos, y más prometedores, en el anclaje del catalizador sobre la sílice, es el desarrollado por REPSOL-YPF. Se propone el anclaje del catalizador (^RCp)CpZrCl₂ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$) a través del grupo OSiMe₃ sobre los puentes siloxanos que presenta una sílice previamente deshidroxilada a altas temperaturas (figura 2.7)⁹

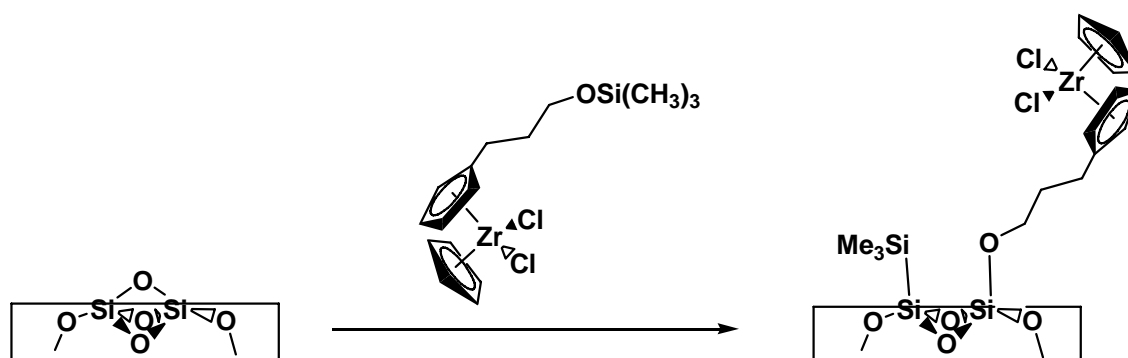


Figura 2.7: Método de REPSOL-YPF para la obtención de catalizadores soportados

⁸ Blümel, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2112.

⁹a) Muñoz-Escalona, A.; Mendez, L.; Peña, B.; Lafuente, P.; Sancho, J.; Michiels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Núñez, M^a. Fca.; *Annu. Tech. Conf-Soc. Plast. Eng.* **1999**, 57, 2242. b) Vega, W. M.; Lafuente Cañas, P.; Muñoz-Escalona Lafuente, A.; Hidalgo Llinas, G.; Royo, J.S.; Mendez Llatas, L.; *US Patent* 5,824,620. **1998**.

La utilización de los puentes siloxanos como base de anclaje permite evitar la descomposición del metaloceno que puede provocar el anclaje por los grupos hidroxilo. La heterogeneización del catalizador por este método consigue altas actividades, una morfología apropiada para las partículas y evita el ‘fouling’.

Posteriormente a estos trabajos, *Lee y col.*¹⁰ presentaron complejos análogos con otros grupos especiales de anclaje como $(\text{CH}_3)_2(\text{OMe})\text{C-O-}$, $\text{CH}_3(\text{OEt})\text{CH-O-}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-O-}$ y $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-}$, demostrando mediante una reacción modelo que el anclaje del complejo organometálico es realizado a través de los grupos especiales (figura 2.8).

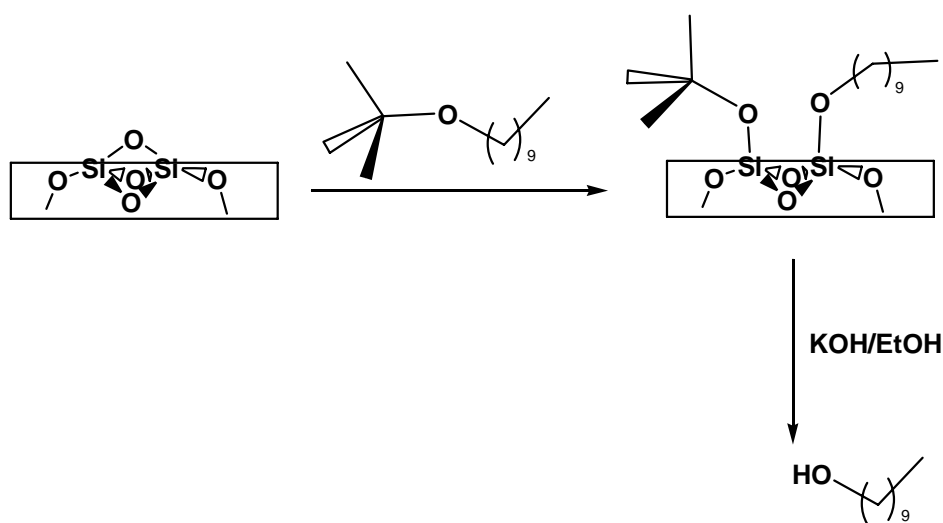


Figura 2.8: Reacción modelo para demostrar la reactividad de los puentes siloxanos

Un método muy común para soportar los catalizadores de centro único es la adición del complejo organometálico y el cocatalizador en disolución sobre la superficie de anclaje. Presenta, fundamentalmente, las siguientes ventajas: los catalizadores ocupan los poros del material soporte y no se queda todo en la superficie, reduciendo el volumen de disolvente necesario, disminuyendo el tiempo de preparación y obteniendo menores costes. Actualmente, existen equipos descritos que permiten preparar de 25-50 g de catalizador soportado por ‘impregnación incipiente’.¹¹

¹⁰ a) Lee, B. Y.; Oh, J. S.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 313. b) Lee, B. Y.; Oh, J. S.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 3194.

¹¹ Brinen, J.L.; Specia, A.N.; Tormaschy, K.; Russell, K.A.; *U.S. Patent 5,665,665*, **1997**.

d) Obtención del derivado organometálico “in situ” sobre sílice.

Es un método, descrito por Soga y col.¹² en el que se consigue la síntesis del sustrato organometálico en la superficie de la sílice. La unión entre el compuesto y el soporte es de tipo químico, pero presenta como inconveniente que no se tiene la certeza absoluta de que el centro activo final sea el compuesto único deseado, puesto que se trata de reacciones químicas sucesivas efectuadas en fase heterogénea (figura 2.9).

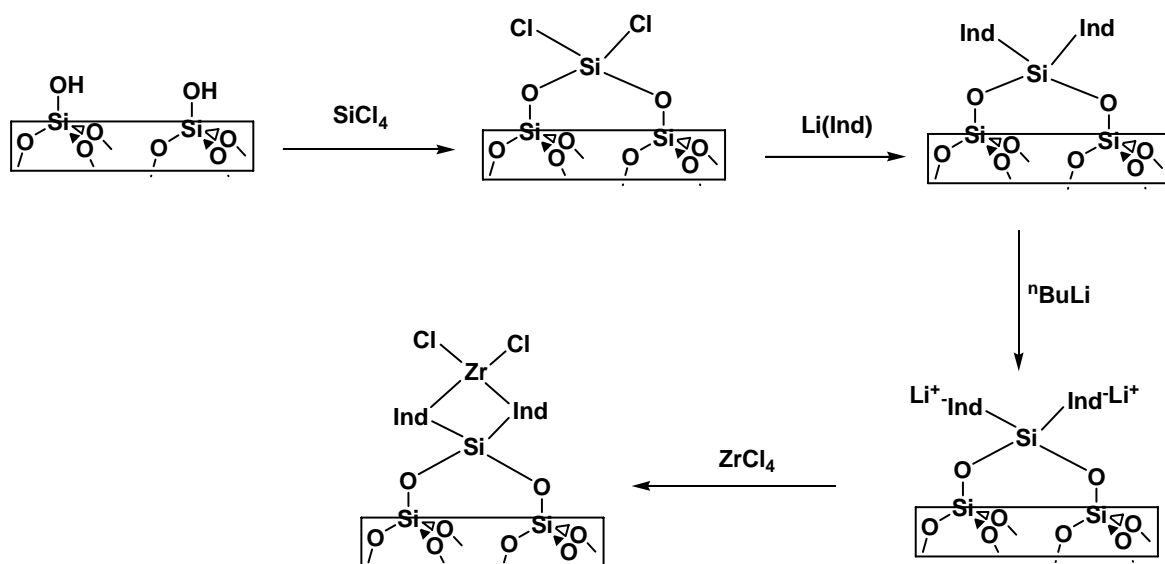


Figura 2.9: Obtención de un derivado bis-indenilo “in situ” sobre la sílice

¹² Soga, K.; Kim, H.J. ; Shiono, T. ; *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3437.

B. SÍNTESIS DE COMPLEJOS CIRCONOCENO NO ANSA BIS-INDENILO DE CIRCONIO SIMÉTRICOS SUSTITUIDOS EN POSICIÓN 1

Los métodos de síntesis de los derivados *ansa*-bis-indenilo sustituidos en posición 3 ya han sido previamente descritos en los antecedentes bibliográficos del primer capítulo de esta tesis, en el que, también, se han descrito los métodos de obtención de los complejos metalloceno.

Se ha realizado una revisión de todos los complejos no *ansa* simétricos sustituidos en posición 1, encontrando un total de nueve complejos descritos (figura 2.10):¹³

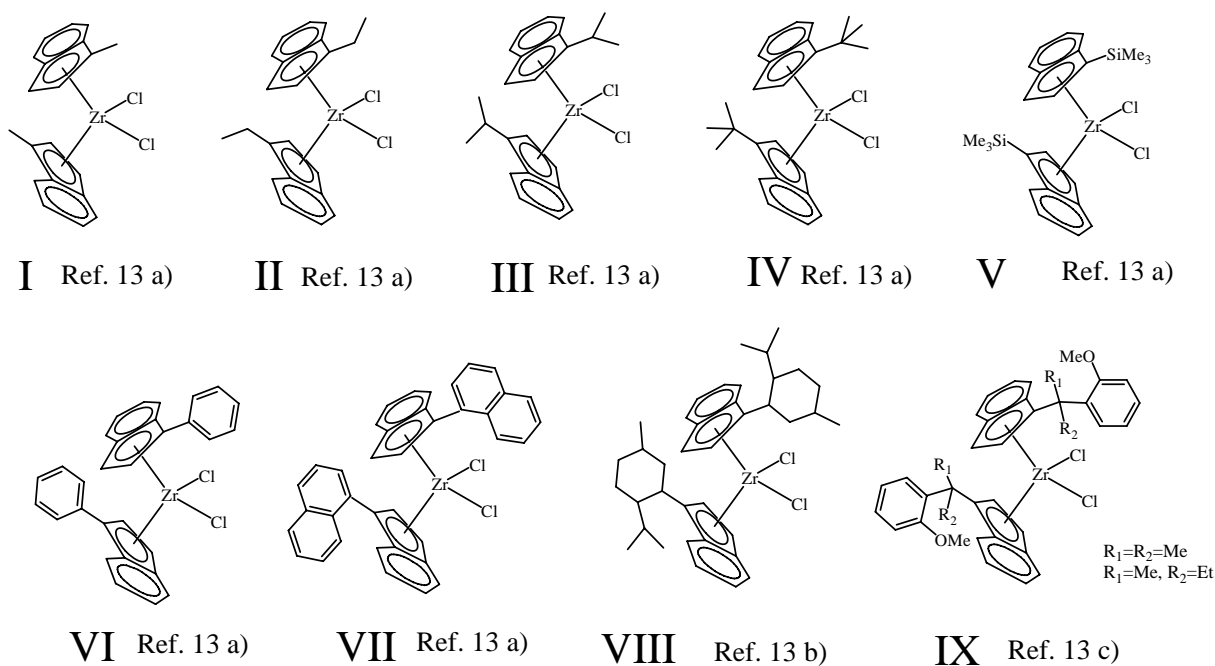


Figura 2.10: Complejos circonoceno bis-indenilo no *ansa* simétricos y sustituidos en posición 1

¹³ a) Grimmer, N.W.; Coville, N.J.; De Koring, C.B.; Sith, J.M.; Cook, L.M.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 112. b) Erker, G.; Aulbach, M.; Knickmeier, M.; Wingbermühle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590. c) Ma, H.; Huan, J.; Qian, Y.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 114.

C. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ANSA-INDENILCICLOPENTADIENILO DE CIRCONIO

1. Síntesis de derivados *ansa* -indenilciclopentadieno

Serían posibles dos rutas sintéticas para la obtención de derivados *ansa* asimétricos (figura 2.11):

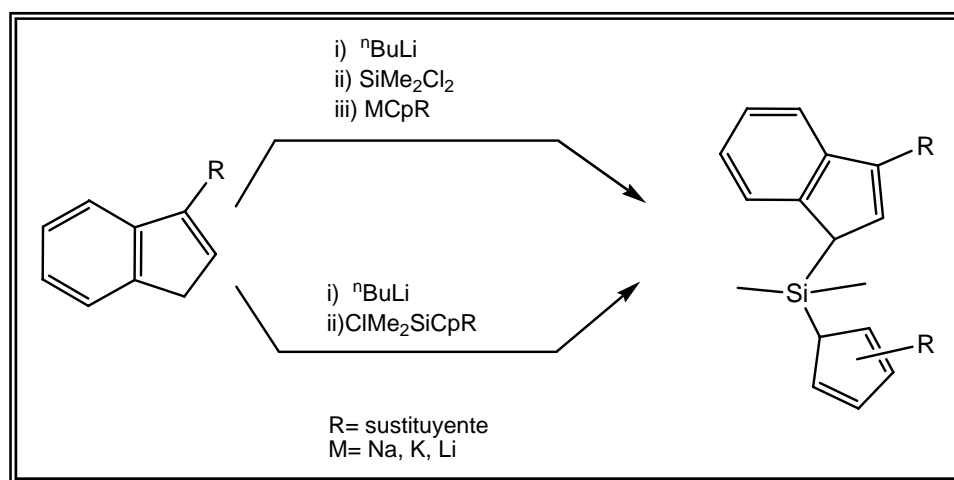


Figura 2.11: Posibles rutas sintéticas para la obtención de derivados *ansa*

La primera ruta utilizada por *Park y col.*,¹⁴ es una ruta sintética de tres pasos y puede utilizar la sal de litio, sodio o potasio de los ligandos ciclopentadienilo sustituidos correspondientes. La segunda ruta es utilizada por *Collins y col.*¹⁵ para la obtención del compuesto $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$, en el que utiliza el producto comercial $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)$.

2. Complejos *ansa*-indenilciclopentadienilo de circonio

La síntesis general de los complejos circonoceno a partir de los ligandos correspondientes ha sido descrita en la revisión bibliográfica del primer capítulo.

¹⁴ Yoon, S. C.; Han, T. K.; Woo, B. W.; Song, H.; Woo, S. I.; Park, J. T.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 81.

¹⁵ Bravakis, A. M.; Bailey, L. E.; Pigeon, M.; Collins, S.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 1000.

A continuación, se muestran los complejos circonocenos *ansa* asimétricos con puentes SiMe_2 que se han publicado hasta la fecha, constituidos por un ligando indenilo y un ligando ciclopentadienilo (figura 2.12).¹⁶

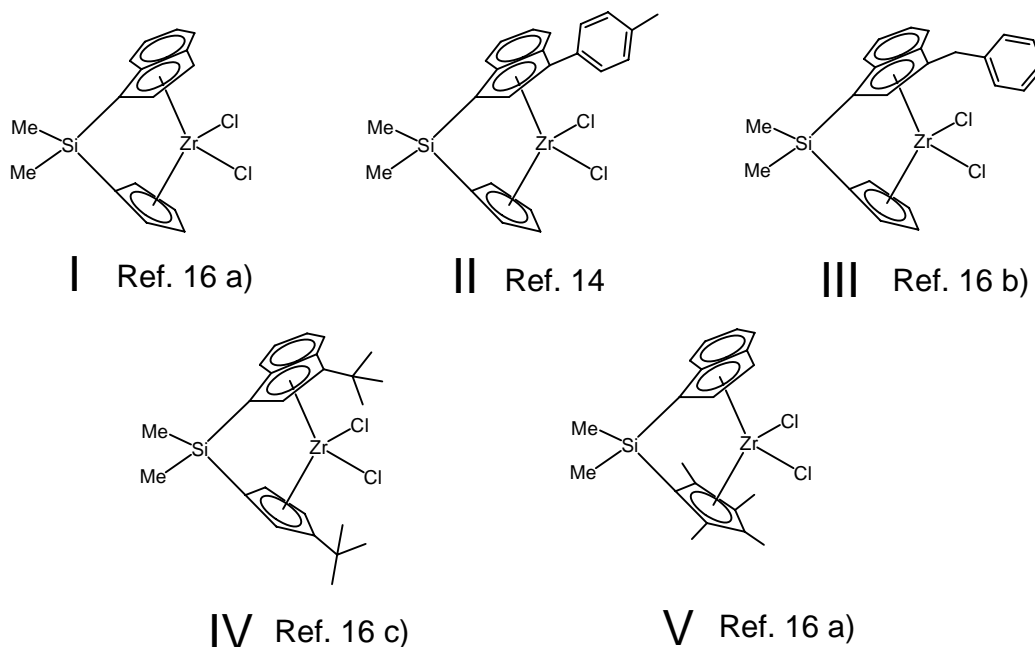


Figura 2.12: Complejos circonoceno *ansa* asimétricos sintetizados con puentes SiMe_2 y constituidos por un ligando indenilo y un ligando ciclopentadienilo

La síntesis de este tipo de compuestos, en todos los casos, está destinada a disponer de catalizadores tipo metalloceno capaces de controlar la estereorregularidad del polipropileno.

Bajo patente se encuentran una serie de complejos en los que el anillo ciclopentadienilo se encuentra sustituido por cadenas alquílicas que poseen grupos especiales de anclaje del tipo OSiMe_3 .¹⁷

¹⁶ a) Gauthier, W. J.; Corrigan, J.F.; Taylor, N. J.; Collins, S.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 3771. b) Alt, H. G.; Jung, M.; Miklius, W.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 111. c) Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 3074.

¹⁷ Muñoz-Escalona Lafuente, A.; Lafuente Cañas, P.; Sancho Royo, J.; Peña García B.; Martínez Núñez, M^a. F.; Martín Marcos, C.; *EP Patent 0953581*, **1999**.

Discusión de Resultados

✓ **OBJETIVO**

En este capítulo se persigue, como objetivo fundamental, la introducción de sustituyentes que poseen grupos especiales por los que la especie metalloceno pueda ser anclada a superficies como la de la sílice, consiguiendo, como fin, la heterogeneización del catalizador. De esta forma, se pretende obtener especies soportadas, con estructura similar a la del precursor, que pueden ser más activas que las fijadas por métodos tradicionales.

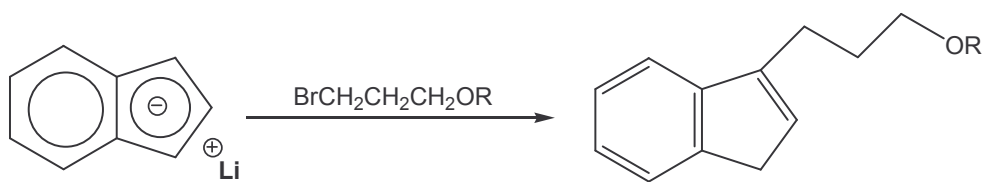
A. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS INDENO FUNCIONALIZADOS

Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de ocho derivados indeno, no *ansa*: (3-R-C₉H₇) R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (13), CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (14), y CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (15); *ansa*-bis-indeno simétricos: [Me₂Si(3-R-C₉H₆)₂] R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (16); y *ansa*-indenilciclopentadieno o asimétricos: [Me₂Si(3-R-C₉H₆)(C₅HMe₄)] R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (17), R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (18), R = CH₂CH=CH₂ (19), y R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (20), funcionalizados con grupos especiales por los que, posteriormente, el complejo organometálico podrá anclarse sobre superficies tales como la sílice, así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (¹H-RMN) y espectrométricas (MS).

1. Síntesis y caracterización de derivados indeno funcionalizados: (3-R-C₉H₇) R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (13), R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (14), y R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (15)

La adición de ⁿBuLi, en proporción molar 1:1, a una disolución de (C₉H₈) en Et₂O conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a un sólido amarillo

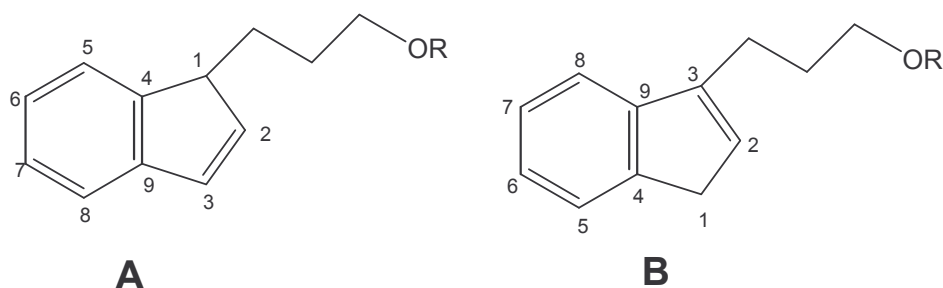
pulverulento correspondiente a “[Li(C₉H₇)]”. Posteriormente, se procede a la adición de ^tBuMe₂SiOCH₂CH₂CH₃Br para (13), C₆H₅CH₂OCH₂CH₂CH₂Br para (14), y Me₃SiOCH₂CH₂CH₂Br para (15), en proporción molar 1:1, a una disolución de “[Li(C₉H₇)]” en Et₂O dando lugar, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a los derivados (13-15) en forma de aceites amarillos, según la ecuación 2.1.



R=SiMe₂^tBu (13), CH₂C₆H₅ (14), SiMe₃ (15)

Ecuación 2.1

Como se ha comentado anteriormente en el capítulo 1 de esta memoria, la reacción de sustitución en las posiciones 1 ó 3 para los derivados indeno está más favorecida electrónicamente que la sustitución en la posición 2. Existen dos posibles isómeros de posición, A y B (figura 2.13).



R=SiMe₂^tBu (13), CH₂C₆H₅ (14), SiMe₃ (15)

Figura 2.13: Posibles isómeros de posición para los derivados (13-15)

Los derivados (13) y (14) aparecen en su totalidad en forma del isómero B, mientras que, contrariamente, el derivado (15) aparece como una mezcla de A:B de 98:2. La reacción para la obtención del derivado (15) se ha realizado también en THF, obteniéndose exclusivamente el isómero B (figura 2.14). Por lo tanto, la obtención del derivado (15) en forma del isómero A ó B dependerá de la polaridad del disolvente utilizado en la reacción de síntesis.

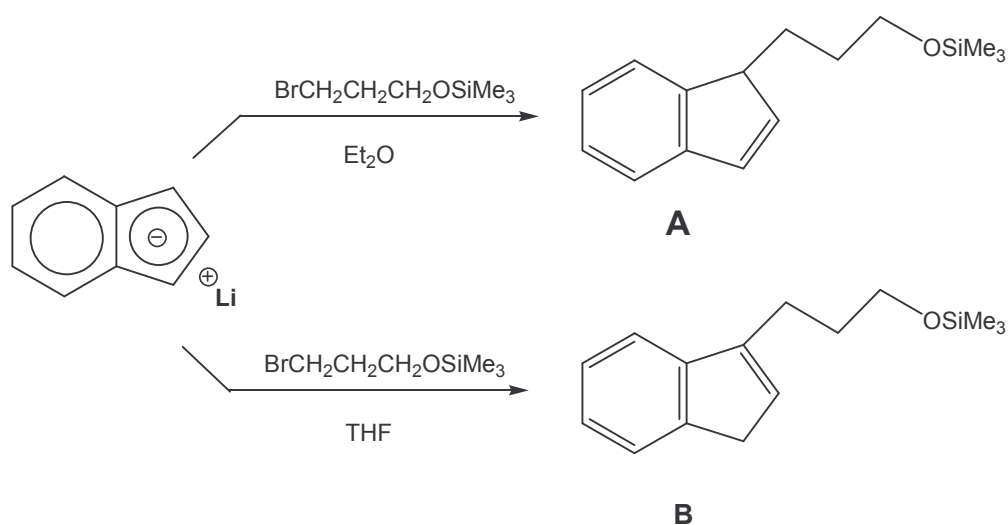


Figura 2.14: Ruta de síntesis para la obtención, de manera específica, de los isómeros A y B del derivado (15)

Los derivados (13-15) son estables al aire y solubles en disolventes orgánicos como THF, Et_2O , tolueno, hexano y pentano.

La caracterización de los compuestos (13-15) se ha llevado a cabo mediante técnicas espectroscópicas (^1H -RMN), utilizando como disolvente deuterado CDCl_3 , y espectrométricas (MS).

Los espectros ^1H -RMN para los compuestos (13-15) que se encuentran en forma del isómero B, presentan las siguientes características:

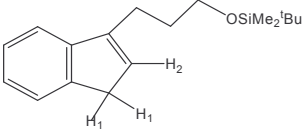
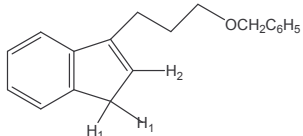
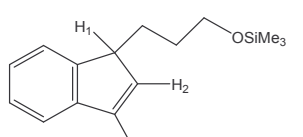
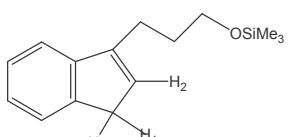
- Los protones en posición 6 y 7 resuenan como tripletes mientras que los protones en posición 5 y 8 lo hacen como dobletes a campos más altos.
- Aparece una señal ancha alrededor de los 6 ppm, que integra para un protón, correspondiente al protón en posición 2 del anillo aromático.
- Los protones en posición 1 aparecen como una señal ancha a campos más altos.
- Los sustituyentes presentan: una señal triplete para el metileno unido al oxígeno a mayor desplazamiento químico, una señal multiplete a valores de ppm menores que para la anterior para el metileno unido al anillo aromático, y una señal multiplete para el metileno central, más apantallado que los dos anteriores.
- Las señales correspondientes al grupo R ($\text{R}=\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, SiMe_3)

Por otro lado, el espectro ^1H -RMN para el isómero A del derivado (15) presenta las siguientes características:

- Los protones en posición 6 y 7 resuenan como tripletes, mientras que los protones en posición 5 y 8 lo hacen como dobletes a campos más altos.
- Dos señales multiplete, que integran para un protón cada una, para los protones en posición 2 y 3, alrededor de los 6 ppm de desplazamiento químico.
- Una señal ancha para el protón en posición 1 del anillo aromático.
- Las cadenas sustituyentes presentan: una señal triplete para el metileno unido al oxígeno a mayores desplazamientos químicos, una señal multiplete a ppm algo más bajos para el metileno unido al anillo aromático, y una señal multiplete para el metileno central, más apantallado que los dos anteriores.
- Para los metilos del grupo OSiMe_3 aparece un singlete que integra para nueve protones, alrededor de 0 ppm.

Los desplazamientos químicos de las señales de los espectros ^1H -RMN para los compuestos (13-15), así como su asignación quedan recogidos en la tabla 2.1.

Tabla 2.1

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
 <p>Isómero B</p>	0.18 (s, 6H) 1.00 (s, 9H) 2.01 (m, 2H) 2.68 (m, 2H) 3.38 (señal ancha, 2H) 3.79 (t, 2H, J=6.3 Hz) 6.28 (señal ancha, 1H) 7.58 (t, 1H), 7.65 (t, 1H) J= 7.3 Hz 7.80 (d, 1H), 7.86 (d, 1H) J= 7.3 Hz	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) H ₁ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
 <p>Isómero B</p>	2.43 (m, 2H) 2.76 (m, 2H) 3.41 (señal ancha, 2H) 3.66 (t, 2H, J=6.3 Hz) 4.62 (s, 2H) 6.29 (señal ancha, 1H) 7.29-7.56 (grupo de multipletes, 9 H)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ H ₁ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ H ₂ H ₅ -H ₈ , CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
 <p>Isómero A</p>	0.20 (s, 9H) 1.65 (m, 2H) 2.08 (m, 2H) 3.55 (señal ancha, 1H) 3.67 (t, 2H, J=6.3 Hz) 6.65 (m, 1H), 6.90 (m, 1H) 7.28 (t, 1H), 7.33 (t, 1H) J= 7.3 Hz 7.45 (d, 1H), 7.54 (d, 1H) J= 7.3 Hz	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₁ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₂ , H ₃ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈
 <p>Isómero B</p>	0.20 (s, 9H) 1.70 (m, 2H) 2.08 (m, 2H) 3.40 (señal ancha, 2H) 3.82 (t, 2H, J=6.3 Hz) 6.32 (señal ancha, 1H) 7.26 (t, 1H), 7.33 (t, 1H) J= 7.3 Hz 7.50 (d, 1H), 7.58 (d, 1H) J= 7.3 Hz	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₁ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

Para completar la caracterización de los compuestos (13-15) se ha realizado sus correspondientes espectros de masas. En la tabla 2.2 se muestran los fragmentos más representativos para los derivados (13-15) en sus espectros.

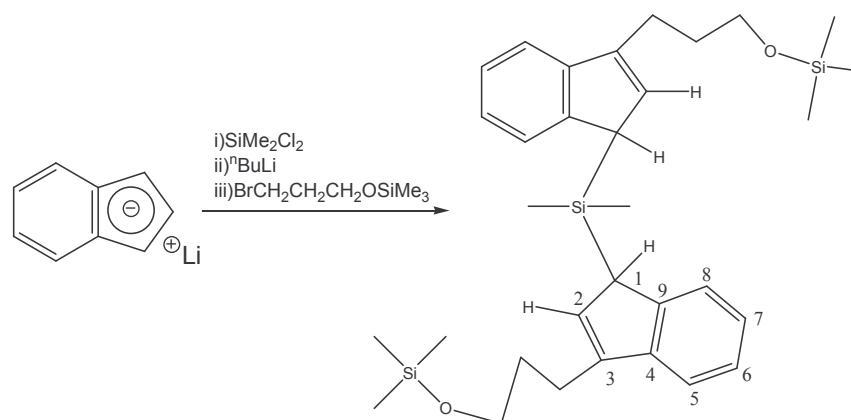
Tabla 2.2

Compuesto	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(13)	287	$(3\text{-R-C}_9\text{H}_7)^+$	7
	231	$(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2\text{)-C}_9\text{H}_7)^+$	100
	115	$(\text{C}_9\text{H}_7)^+$	45
(14)	264	$(3\text{-R-C}_9\text{H}_7)^+$	27
	173	$(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)-C}_9\text{H}_7)^+$	100
	91	$(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	40
(15)	246	$(3\text{-R-C}_9\text{H}_7)^+$	30
	130	$\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	100
	115	$(\text{C}_9\text{H}_7)^+$	24

Los derivados (13-15) van presentar fragmentos distintos para el pico base. También destacar que, en el caso del derivado (13) la abundancia relativa del ion molecular es menor que en los derivados (14) y (15).

2. Síntesis y caracterización del derivado *ansa*-bis-indeno simétrico funcionalizado: $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (16)

La adición de SiMe_2Cl_2 sobre una disolución de “[Li(C₉H₇)]” en Et₂O, en proporción molar 1:2, conduce a la formación de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$, después de 15 horas de reacción a temperatura ambiente. Posteriormente, se procede a la litiación del ligando con ⁿBuLi en Et₂O, seguida de la adición de $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, en proporción molar 1:2, conduciendo, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a un aceite amarillo correspondiente a $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$, según la ecuación 2.2.



Ecuación 2.2

Son posibles tres isómeros de posición para el compuesto (16) (figura 2.15). Dependiendo de dónde se sitúen los dobles enlaces, serán posibles dos isómeros simétricos y un isómero asimétrico.

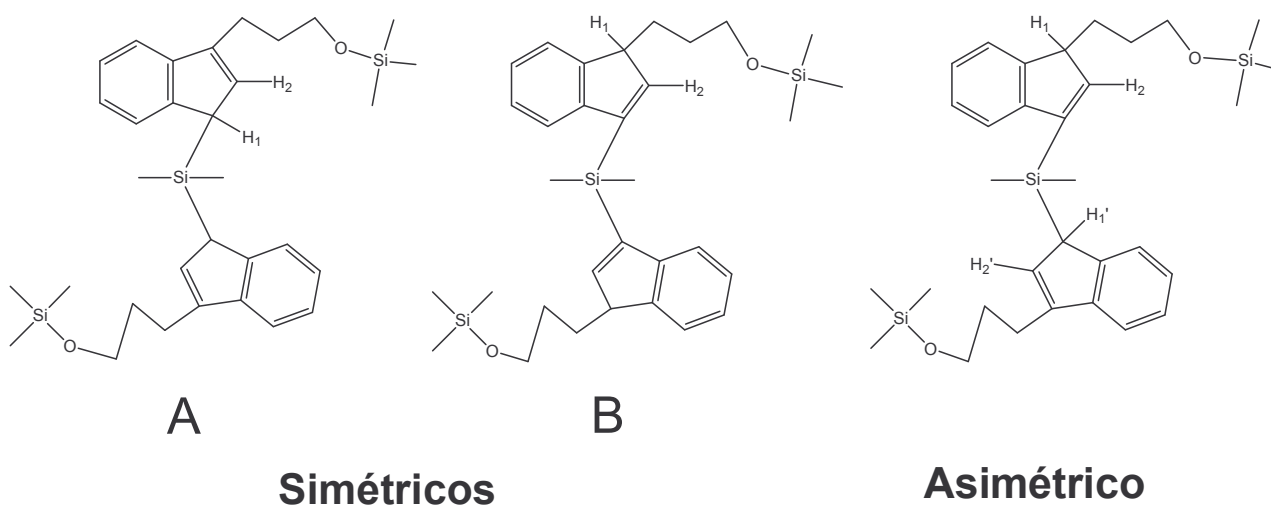


Figura 2.15: Posibles isómeros de posición para el compuesto (4)

El compuesto (16) es estable al aire y soluble en disolventes orgánicos como THF, Et₂O, tolueno, hexano y pentano.

La caracterización del compuesto (16) se ha llevado a cabo mediante técnicas espectroscópicas (¹H-RMN), utilizando como disolvente deuterado CDCl₃, y espectrométricas (MS).

La existencia de dos señales para los grupos OSiMe₃, tres señales singlete para los metilos del puente SiMe₂, dos señales doblete para los protones en posición 2, y dos señales doblete, más apantallados, para los protones en posición 1, aseguran la existencia del isómero simétrico A, en su forma meso y rac en una relación 50:50.

Para el compuesto (16) se obtienen los siguientes datos espectroscópicos de ¹H-RMN (tabla 2.3).

Tabla 2.3

Compuesto	δ (ppm)	Asignación
(16)	0.06 (s, 18H), 0.07 (s, 18H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ (ambos isómeros)
	-0.22 (s, 3H), -0.64 (s, 3H)	Si(CH ₃) ₂ (isómero meso)
	-0.49 (s, 6H)	Si(CH ₃) ₂ (isómero rac)
	1.75 (m, 8H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ (ambos isómeros)
	2.50 (m, 8H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ (ambos isómeros)
	3.54 (m, 8H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ (ambos isómeros)
	3.24 (d, 2H), 3.35 (d, 2H), J=1.6 Hz	H ₁ (ambos isómeros)
	5.97 (d, 2H), 6.17 (d, 2H), J=1.6 Hz	H ₂ (ambos isómeros)
	7.14-7.46 (grupo de multipletes, 16H)	H ₅ -H ₈ (ambos isómeros)

Para completar la caracterización del compuesto (16) se ha realizado su espectro de masas. En la tabla 2.4. se muestra los fragmentos más representativos del mismo

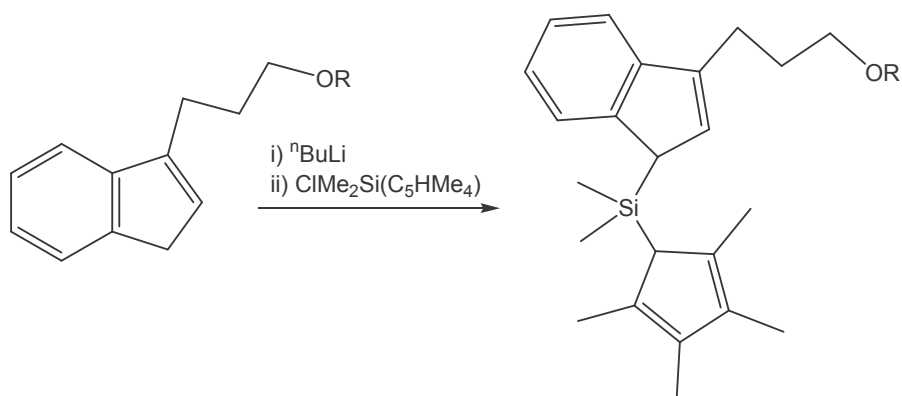
Tabla 2.4

Compuesto	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(16)	548	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]^+$	17
	130	$(\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$	100
	230	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)-C}_9\text{H}_6)]^+$	70

El ion molecular para el derivado (16) se presenta con una abundancia relativa del 17%.

3. Síntesis y caracterización de derivados *ansa*-indenilciclopentadieno asimétricos funcionalizados: $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (17), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (18), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (19), y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (20)

La litación con $^n\text{BuLi}$ de $(3\text{-R-C}_9\text{H}_7)$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ para (17), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ para (18), y $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ para (20), en Et_2O , en proporción molar 1:1, y la posterior adición de $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)$ disuelto en Et_2O , en proporción molar 1:1, conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la obtención de los derivados (17), (18) y (20), según la ecuación 2.3.



Ecuación 2.3

El derivado (19) se obtiene tras una reacción de litación de (14) con $^n\text{BuLi}$, en proporción molar 1:3, durante 15 horas de reacción a temperatura ambiente, y una posterior adición de $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)$ disuelto en Et_2O , en proporción molar 1:1, con 15 horas de reacción a temperatura ambiente. Al utilizar un exceso de $^n\text{BuLi}$, se provoca la formación de un grupo alilo y, la eliminación de butano y la sal de litio correspondiente al benzoato. Al utilizar un exceso de una base fuerte, como el $^n\text{BuLi}$, se favorece una eliminación bimolecular (figura 2.16).

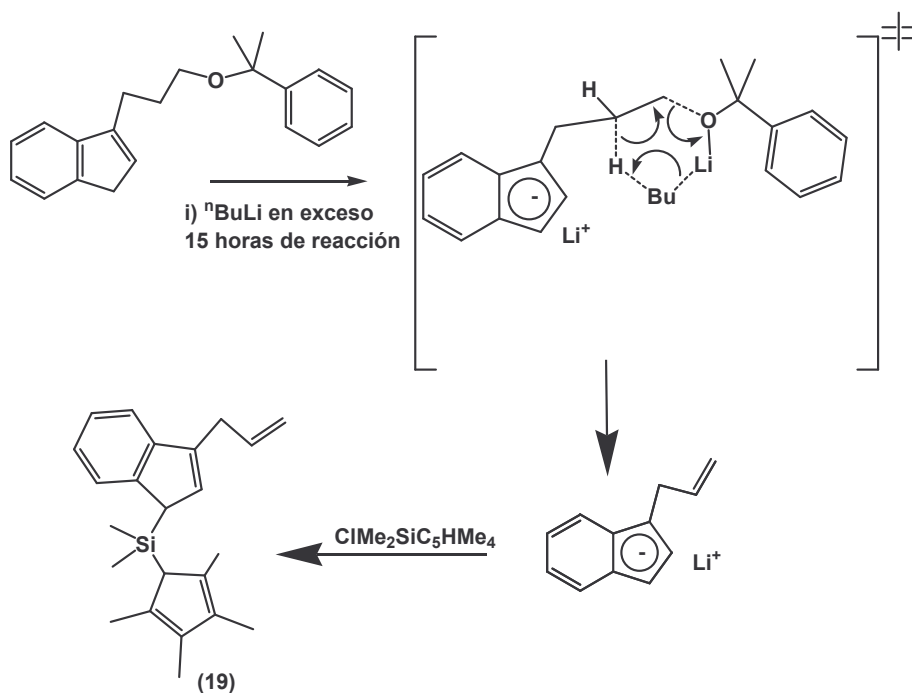
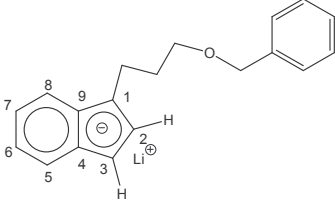
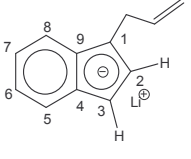


Figura 2.16: Mecanismo de formación del grupo alilo como sustituyente en posición 3

Para asegurar que la eliminación del benzoato ocurre en presencia de un exceso de una base fuerte y el tiempo suficiente, se han realizado dos reacciones de litiación del derivado (14) en distintas condiciones: reacción con $^n\text{BuLi}$, en proporción molar 1:1, durante 3 horas, y reacción con $^n\text{BuLi}$, en proporción molar 1:3, durante 15 horas. Se obtienen como productos de reacción unos sólidos aceitosos de color amarillo.

Los datos espectroscópicos de los espectros ^1H -RMN de los litiados, realizados en una mezcla de $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-D}_4$, se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5

Compuesto	Condición	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
	1eq. de $^n\text{BuLi}$ 3 horas de reacción	2.01 (m, 2H) 3.05 (m, 2H) 3.45 (t, 2H, $J=6.3$ Hz) 4.19 (s, 2H) 6.08 (m, 1H), 6.58 (m, 1H) 6.77-7.62 (grupo de multipletes, 9 H)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ H_2, H_3 $\text{H}_5\text{-H}_8$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
	3eq. de $^n\text{BuLi}$ 15 horas de reacción	3.75 (m, 2H) 4.92 (m, 2H) 6.20 (m, 1H) 6.13 (m, 1H), 6.60 (m, 1H) 6.81-7.64 (grupo de multipletes, 4 H)	CH_2CHCH_2 CH_2CHCH_2 CH_2CHCH_2 H_2, H_3 $\text{H}_5\text{-H}_8$

Estos datos espectroscópicos aseguran que al utilizar un exceso de base sobre el compuesto (14) se produce, además de la litiación, la modificación del sustituyente en la posición 3 del anillo ciclopentadieno.

Los derivados (17-20) se pueden presentar en forma de dos isómeros de posición según la figura 2.17.

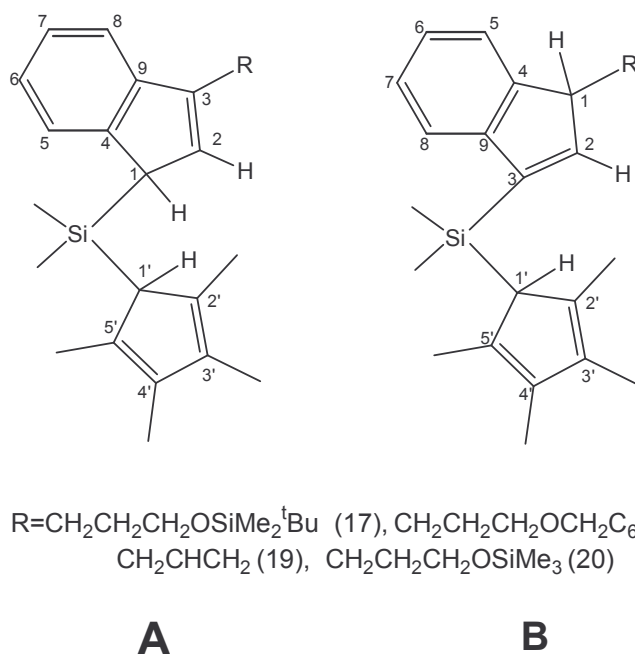


Figura 2.17: Posibles isómeros de posición para los derivados (17-20)

Los compuestos (17-20) son estables al aire y solubles en disolventes orgánicos como THF, Et_2O , tolueno, hexano y pentano.

La caracterización de los compuestos (17-20) se ha llevado a cabo mediante ^1H -RMN, utilizando como disolvente deuterado CDCl_3 , y espectrometría de masas.

Los isómeros A y B pueden distinguirse mediante ^1H -RMN, ambos poseerán patrones espectroscópicos similares excepto la señal para el protón en posición 1. En el isómero A el protón en posición 1 aparecerá como un doblete por el acoplamiento con el protón 2, mientras que en el caso del isómero B, aparecerá como un multiplete por acoplamiento con el protón 2 y con los protones del grupo metileno más próximo del grupo R. En todos los casos el protón en posición 1 resuena como un doblete por lo que se rechaza la posibilidad de la existencia del isómero B.

Los desplazamientos químicos de las señales en los espectros ^1H -RMN para el isómero A de los derivados (17-20), así como su asignación quedan recogidos en la tabla 2.6.

Tabla 2.6

Ligando	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(17)	-0.58 (s, 3H), -0.28 (s, 3H) -0.05 (s, 6H) 0.80 (s, 9H) 1.74 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 1.89 (s, 3H) 1.82 (m, 2H) 2.54 (m, 2H) 2.93 (d, 1H, J=1.6 Hz) 3.39 (s, 1H) 3.60 (t, 2H, J=6.3 Hz) 6.10 (d, 1H, J=1.6 Hz) 7.05-7.31 (grupo de multipletes, 4H)	Si(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) C ₅ (CH ₃) ₄ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) H ₁ H ₁ ' CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃) H ₂ H ₅ -H ₈
(18)	-0.55 (s, 3H), -0.27 (s, 3H) 1.77 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.92 (s, 3H) 1.82 (m, 2H) 2.56 (m, 2H) 2.94 (d, 1H, J=1.6 Hz) 3.22 (s, 1H) 3.49 (t, 2H, J=6.3 Hz) 4.44 (m, 2H) 6.13 (d, 1H, J=1.6 Hz) 7.02-7.33 (grupo de multipletes, 9H)	Si(CH ₃) ₂ C ₅ (CH ₃) ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ H ₁ H ₁ ' -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ H ₂ H ₅ -H ₈ , -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
(19)	-0.59 (s, 3H), -0.28 (s, 3H) 1.67 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.88 (s, 3H) 2.88 (d, 1H, J=1.6 Hz) 3.20 (s, 1H) 3.22 (m, 2H) 5.06 (m, 2H) 5.87 (m, 1H) 6.08 (d, 1H, J=1.6 Hz) 7.00-7.27 (grupo de multipletes, 4H)	Si(CH ₃) ₂ C ₅ (CH ₃) ₄ H ₁ H ₁ ' -CH ₂ CHCH ₂ -CH ₂ CHCH ₂ -CH ₂ CHCH ₂ H ₂ H ₅ -H ₈
(20)	-0.31 (s, 3H), -0.59 (s, 3H) 0.01 (s, 9H) 1.68 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 1.88 (s, 3H) 1.80 (m, 2H) 2.50 (m, 2H) 2.91 (d, 1H, J=1.6 Hz) 3.39 (s, 1H) 3.56 (t, 2H, J=6.3 Hz) 6.10 (d, 1H, J=1.6 Hz) 7.04-7.34 (grupo de multipletes, 4H)	Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ C ₅ (CH ₃) ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₁ H ₁ ' -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₂ H ₅ -H ₈

Para completar la caracterización de los ligandos (17-20) se han realizado sus correspondientes espectros de masas. En la tabla 2.7 se muestran los picos más representativos, entre los que se destaca el ión molecular y el pico base.

Tabla 2.7

Compuesto	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(17)	467	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	25
	179	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$	100
	345	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	35
(18)	442	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	26
	179	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$	100
	321	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	15
(19)	334	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	12
	179	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$	100
	213	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	41
(20)	424	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$	14
	179	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$	100
	303	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$	24

B. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS CIRCONOCENO CON DERIVADOS INDENILOS FUNCIONALIZADOS

Se han sintetizado tres complejos circonoceno no *ansa* indenilo: $[\text{Zr}(\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (21), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (22), y $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (23); un complejo *ansa*-bis-indenilo de circonio simétrico: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (24), y cinco complejos circonoceno *ansa*-indenilciclopentadienilo: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (25), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (26), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (27), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (28), y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29). Igualmente, se ha llevado a cabo su caracterización estructural mediante métodos espectroscópicos, espectrométricos y mediante análisis elemental.

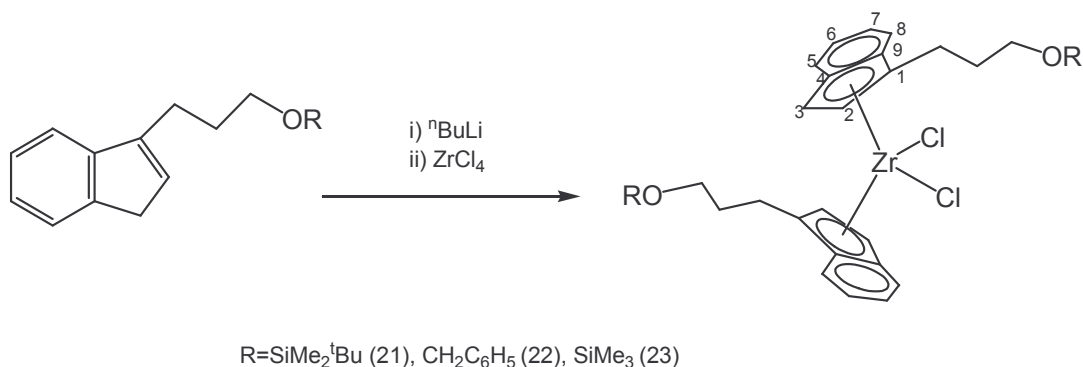
1. Síntesis y caracterización de complejos circonoceno no *ansa* funcionalizados: $[\text{Zr}(\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (21), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (22), y $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (23)

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos circonoceno no *ansa* indenilo a partir de los derivados precursores (13-15), descritos con anterioridad, así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (^1H -RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, experimentos NOE diferencia y experimentos HETCOR) y espectrométricas (MS).

1.1. Síntesis de $[\text{Zr}(\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (21), $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (22), y $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (23)

La reacción de los derivados (13-15) con $^n\text{BuLi}$, en proporción molar 1:1, tras 4 horas a temperatura ambiente, y la posterior adición de ZrCl_4 , en proporción molar 2:1,

conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de las especies (21-23) en forma de sólidos aceitosos, según la ecuación 2.4.



Ecuación 2.4

Mientras que, los complejos (21) y (23) se obtienen en forma de un sólido aceitoso de color amarillo, el complejo (22) lo hace en forma de un sólido aceitoso de color naranja. Los rendimientos de los complejos (21-23) se encuentran alrededor del 60% con respecto al circonio añadido. Son altamente inestables en presencia de aire y luz, por lo que deben ser mantenidos para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N₂, y evitando el contacto prolongado con la luz. Son solubles en disolventes orgánicos como THF, tolueno y parcialmente en Et₂O, siendo casi solubles en disolventes más apolares como hexano y pentano.

Los complejos obtenidos poseen dos configuraciones posibles, de acuerdo a la situación de los anillos indenilos (figura 2.18). Si el complejo se encuentra en su forma meso, existirá un plano de simetría que biseca la molécula y que contiene al átomo de circonio y a los dos ligandos cloruro, dando lugar a un complejo de simetría Cs. Si por el contrario el complejo se muestra en su forma rac, pertenecerá al grupo de simetría C₂, al poseer un eje C₂ que pasa por los átomos de circonio, y presentará dos enantiómeros.

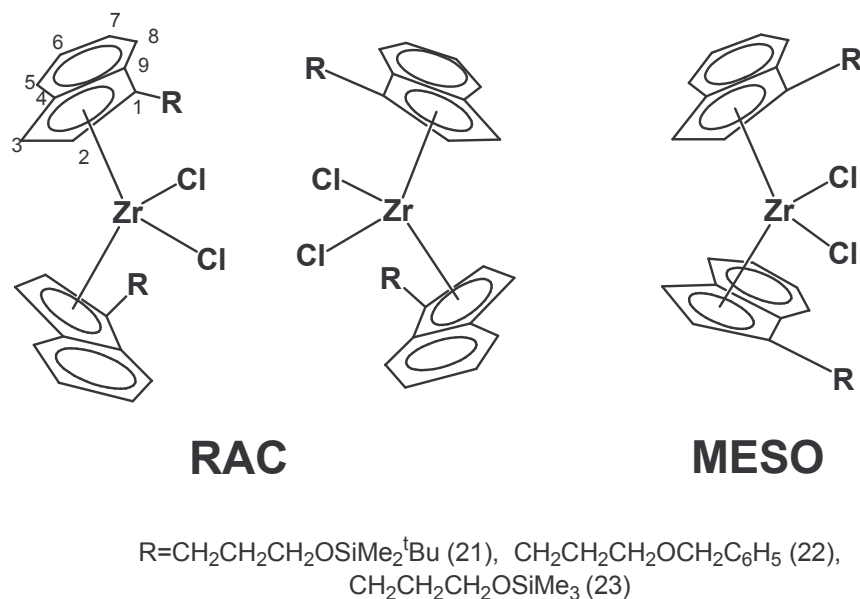


Figura 2.18: Posibles isómeros para los complejos (21-23)

Así, los complejos (21-23) presentarán tres estereoisómeros: El isómero rac dará lugar a dos enantiómeros, mientras que el isómero meso dará lugar sólo a un estereoisómero, diastereoisómero con respecto a la mezcla racémica. Los complejos (21-23) se obtienen con una relación rac:meso de 50:50.

1.2. Caracterización de [Zr(1-R-(η^5 -C₉H₆))₂Cl₂] R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (21), R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (22), y R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (23)

Para la caracterización de los complejos (21-23) se han realizado una amplia variedad de experimentos unidimensionales, como espectros de ¹H-RMN y ¹³C-{¹H}-RMN, y experiencias NOE diferencia para distinguir entre isómeros. Además, se han realizado experiencias bidimensionales, como HETCOR, utilizando, en todos los casos, como disolvente deuterado el CDCl₃. Para completar la caracterización de todos los complejos se han registrado sus espectros de masas.

1.2.1 Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{)}\}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2\text{tBu}$ (21)

El complejo (21) se obtiene en una relación rac:meso de 50:50 y con un rendimiento del 58%.

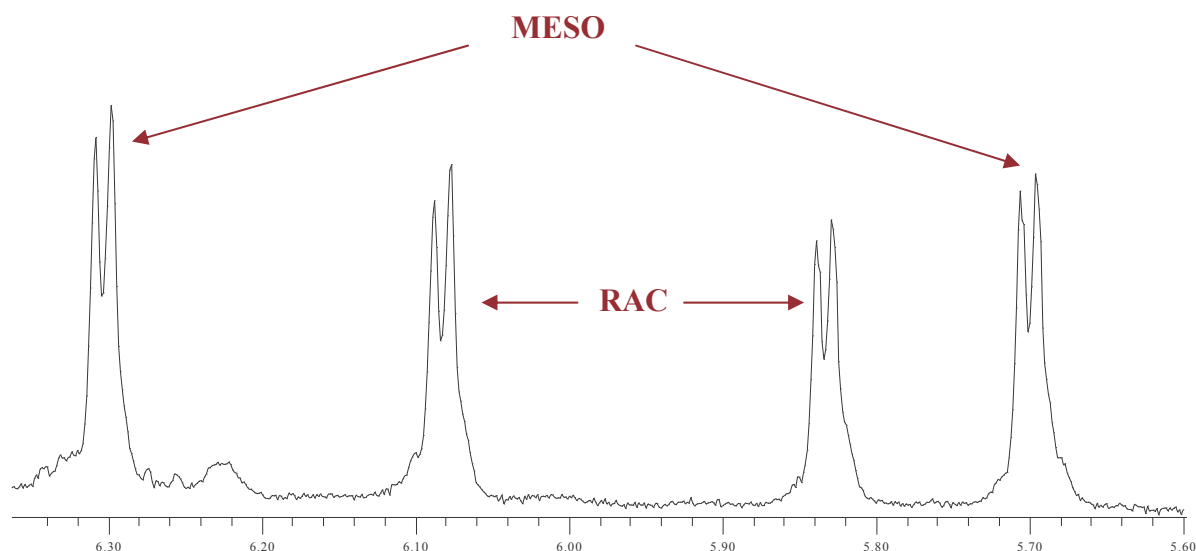
Los datos obtenidos del espectro ^1H -RMN para los isómeros rac y meso del complejo (21), quedan recogidos en la tabla 2.8 (ver notación de los protones y carbonos en la ecuación 2.4, página 190).

Tabla 2.8

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
RAC	0.03-0.05 (s, 12H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	0.89-0.91 (s, 18H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	1.57-1.87 (m 4H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	2.62-3.04 (m, 4H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	3.57-3.71 (m, 4H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	5.84 (d, 2H, $J=3\text{Hz}$)	H_3
	6.07 (d, 2H, $J=3\text{ Hz}$)	H_2
	7.16-7.63 (m, 8H)	$\text{H}_5\text{-H}_8$
MESO	0.03-0.05 (s, 12H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	0.89-0.91 (s, 18H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	1.57-1.87 (m 4H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	2.62-3.04 (m, 4H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	3.57-3.71 (m, 4H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	5.68 (d, 2H, $J=3\text{Hz}$)	H_3
	6.30 (d, 2H, $J=3\text{ Hz}$)	H_2
	7.16-7.63 (m, 8H)	$\text{H}_5\text{-H}_8$

Para diferenciar las señales correspondientes a cada isómero se han realizado varios experimentos NOE diferencia. Para el isómero rac, cuando se irradia sobre la señal del protón en posición 2 se produce, además de la respuesta del protón vecino, una respuesta de protones aromáticos de las posiciones 5 a 8, mientras que para el isómero meso se produce sólo la respuesta de la posición vecina. Cuando se irradia sobre el protón en posición 2, tanto en el isómero meso como en el rac, se produce una respuesta del metileno del sustituyente en posición 1 unido directamente al anillo indenilo, siendo esto definitivo para distinguir la señal correspondiente al protón en posición 2 del protón en posición 3. Al irradiar sobre la señal que se encuentra a 5.84 ppm se produce una respuesta

de la señal a 6.07 ppm y una respuesta de los protones en posición 5 a 9 correspondientes al isómero rac, mientras que al irradiar sobre la señal a 5.68 ppm se produce una respuesta de una señal a 6.30 ppm que correspondería con el isómero meso. Para el isómero rac la diferencia de desplazamiento químico entre los protones en posición 2 y 3 es menor que para el isómero meso. (espectro 2.1).^{13a)}



Espectro 2.1: Zona ampliada del espectro de ^1H -RMN de la mezcla de isómeros del complejo (21) para los protones situados en posición 2 y 3

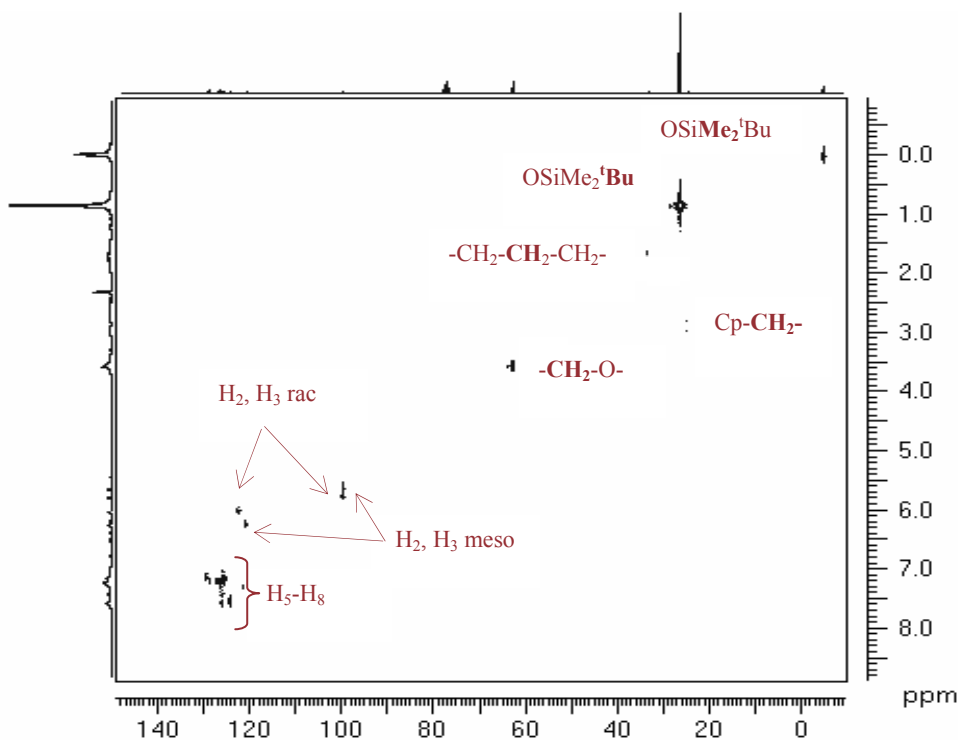
En cuanto a los datos del espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, quedan recogidos en la tabla 2.9.

Tabla 2.9

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
AMBOS ISÓMEROS	-5.23	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	24.13, 24.42	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	25.97	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	21.46	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	32.30	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	62.33	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	99.24	C_3 (isómero rac)
	121.89	C_2 (isómero rac)
	99.02	C_3 (isómero meso)
	120.39	C_2 (isómero meso)
	120.47-139.25	$\text{C}_5\text{-C}_8$

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C HETCOR (espectro 2.2).

- En cuanto al grupo $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$: los protones de los metilos correlacionan con una señal a -5.23 ppm y los protones del grupo ^tBu correlacionan con una señal a 25.97 ppm, para ambos isómeros.
- En cuanto al sustituyente de la posición 1: se encuentra una correlación de la señal de los metilenos unidos directamente al anillo aromático con dos señales a 24.13 ppm y a 24.42 ppm, no coincidiendo en este caso la señal para ambos isómeros. En cambio, existe una correlación de la señal de los metilenos centrales con una señal a 32.30 ppm y una correlación de la señal en ^1H -RMN de los metilenos unidos a un átomo de oxígeno, con una señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 62.33 ppm, para ambos isómeros
- Para el isómero rac: las señales para los protones en posición 3 y 2 correlacionan con dos señales a 99.24 ppm y a 121.89 ppm, respectivamente.
- Para el isómero meso: las señales para los protones en posición 3 y 2 correlacionan con dos señales a 99.02 ppm y a 120.39 ppm, respectivamente.



Espectro 2.2: Espectro bidimensional de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C HETCOR para el complejo (21)

Al presentarse este complejo en forma de un sólido aceitoso se registró su espectro de masas. Los datos obtenidos de los picos más representativos, entre los que se encuentra el ion molecular y el pico base, se encuentran recogidos en la tabla 2.10.

Tabla 2.10

Complejo	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(21)	737	$[\text{Zr}(\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}_2]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	7
	699	$[\text{Zr}(\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	14
	297	$[\text{Zr}(\text{1-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))Cl}]^+$	100

1.2.2. Caracterización de $[\text{Zr}(\text{1-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (22)

El complejo (22) se obtiene en una relación rac:meso de 50:50 y con un rendimiento del 64%.

Los datos obtenidos del espectro $^1\text{H-RMN}$, para los isómeros rac y meso del complejo (22), quedan recogidos a continuación en la tabla 2.11 (ver notación de los protones y carbonos en la ecuación 2.4, página 190).

Tabla 2.11

Isómero	δ (ppm)	Asignación
RAC	1.84-2.07 (m, 4H) 2.40-3.13 (m, 4H) 3.36-3.62 (m, 4H) 4.03-4.58 (m, 4H) 5.88 (d, 2H, J=3 Hz) 6.10 (d, 2H, J=3 Hz) 7.14-7.68 (m, 18H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ H ₃ H ₂ H ₅ -H ₈ , -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
MESO	1.84-2.07 (m, 4H) 2.40-3.13 (m, 4H) 3.36-3.62 (m, 4H) 4.03-4.58 (m, 4H) 5.68 (d, 2H, J=3 Hz) 6.33 (d, 2H, J=3 Hz) 7.14-7.68 (m, 18H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ H ₃ H ₂ H ₅ -H ₈ , -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅

Para la correcta asignación de las señales correspondientes a cada isómero se han realizado experiencias NOE diferencia. La asignación se ha realizado siguiendo los mismos criterios que los utilizados para el complejo (21): al irradiar sobre la señal a 5.88 ppm se produce una respuesta de la señal a 6.10 ppm y de los protones aromáticos de las posiciones 5 a 8, por lo que estas señales corresponden, al isómero rac. Así mismo, se produce una respuesta de la señal a 6.33 ppm al irradiar sobre la señal a 5.68 ppm, que corresponden al isómero meso.

En cuanto a los datos del espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, quedan recogidos en la tabla 2.12.

Tabla 2.12

Isómero	δ (ppm)	Asignación
AMBOS ISÓMEROS	24.35, 24.69	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
	29.89	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
	69.37	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
	72.85	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅
	99.33	C ₃ (isómero rac)
	121.96	C ₂ (isómero rac)
	99.14	C ₃ (isómero meso)
	120.38	C ₂ (isómero meso)
	117.86-144.41	C ₅ -C ₈ , -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR :

- En cuanto al sustituyente de la posición 1: se encuentra una correlación de la señal de los metilenos unidos directamente al anillo aromático con dos señales a 24.35 ppm y a 24.69 ppm, no coincidiendo en este caso la señal para ambos isómeros. Existe una correlación de la señal de los metilenos centrales con una señal a 29.89 ppm y la señal en ^1H -RMN de los metilenos unidos a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 69.37 ppm, para ambos isómeros.
- Los protones de los metilenos del grupo $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ correlacionan con una señal a 72.85 ppm, para ambos isómeros.
- Para el isómero rac: las señales para los protones en posición 3 y 2 correlacionan con dos señales a 99.33 ppm y a 121.96 ppm, respectivamente.
- Para el isómero meso: las señales para los protones en posición 3 y 2 correlacionan con dos señales a 99.14 ppm y a 120.38 ppm, respectivamente.

Para completar la caracterización estructural se ha registrado el espectro de masas. Los datos obtenidos de los picos más representativos, entre los que se encuentra el ión molecular y el pico base, se encuentran recogidos en la tabla 2.13.

Tabla 2.13

Complejo	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(22)	688	$[\text{Zr}(1\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}_2\text{Cl}_2]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	15
	388	$[\text{Zr}(1\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))Cl}]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	73
	261	$[\text{Zr}(1\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}]^+$	100

1.2.3. Caracterización de $[\text{Zr}\{1\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{)}\}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (23)

El complejo (23) se obtiene en una relación rac:meso de 50:50 y con un rendimiento del 53%.

Los datos obtenidos del espectro $^1\text{H-RMN}$, para los isómeros rac y meso del complejo (23), quedan recogidos a continuación en la tabla 2.14 (ver notación de los protones y carbonos en la ecuación 2.4, página 190).

Tabla 2.14

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
RAC	0.15-0.18 (s, 18H) 1.60-2.00 (m, 4H) 2.60-3.15 (m, 4H) 3.45-3.80 (m, 4H) 5.88 (d, 2H, $J=3$ Hz) 6.13 (d, 2H, $J=3$ Hz) 7.20-7.70 (m, 8H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ H_3 H_2 $\text{H}_5\text{-H}_9$
MESO	0.15-0.18 (s, 18H) 1.60-2.00 (m 4H) 2.60-3.15 (m, 4H) 3.45-3.80 (m, 4H) 5.75 (d, 2H, $J=3$ Hz) 6.37 (d, 2H, $J=3$ Hz) 7.20-7.70 (m, 8H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ H_3 H_2 $\text{H}_5\text{-H}_8$

La asignación de las señales de los protones en posición 2 y 3 se ha realizado mediante experiencias NOE diferencia. Las señales que aparecen a 5.88 y a 6.13 ppm, correspondientes al par de dobletes interno, corresponden al isómero rac, que se corrobora al irradiar sobre la señal a 5.88 ppm ya que se produce una respuesta NOE de la señal a 6.13 ppm y una respuesta de protones aromáticos de las posiciones 5 a 8. El par de dobletes exteriores corresponden al isómero meso, la señal a 6.37 ppm responde al irradiar sobre la señal a 5.75 ppm.

En cuanto a los datos de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, quedan recogidos en la tabla 2.15.

Tabla 2.15

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
AMBOS ISÓMEROS	-0.25	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	24.27, 24.59	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	30.46	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	61.91	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	99.29	C_3 (isómero rac)
	121.82	C_2 (isómero rac)
	99.11	C_3 (isómero meso)
	120.23	C_2 (isómero meso)
	118.84-138.99	$\text{C}_5\text{-C}_8$

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR :

- Los protones de los metilos del grupo OSiMe_3 correlacionan con una señal a -0.25 ppm.
- En cuanto al sustituyente de la posición 1: se encuentra una correlación de la señal de los metilenos unidos directamente al anillo aromático con una señal a 24.27 ppm y a 24.59 ppm, no coincidiendo en este caso la señal para ambos isómeros. Existe una correlación de la señal de los metilenos centrales con una señal a 30.46 ppm y la señal en ^1H -RMN de los metilenos unidos a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 61.91 ppm, para ambos isómeros.
- Para el isómero rac: las señales para los protones en posición 3 y 2 correlacionan con dos señales a 99.29 ppm y a 121.82 ppm, respectivamente.
- Para el isómero meso: las señales para los protones en posición 3 y 23 correlacionan con dos señales a 99.11 ppm y a 120.23 ppm, respectivamente.

Para completar la caracterización estructural del complejo (23) se ha registrado su espectro de masas. Los datos del mismo quedan recogidas en la tabla 2.16 que se presenta a continuación.

Tabla 2.16

Complejo	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
(23)	652	$[\text{Zr}(1\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))Cl}_2]^+$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$	13
	297	$[\text{Zr}\{1\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{))Cl}\}]^+$	100

En el proceso de formación del compuesto (23) se ha obtenido un producto secundario, que corresponde al compuesto $[\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2)_3\text{O})\text{Cl}_2]_2$. La estructura molecular de este derivado se ha establecido mediante un estudio de difracción de Rayos X de monocristal (figura 2.19).

La estructura molecular de esta especie consiste en un complejo dinuclear de circonio que cristaliza en el grupo espacial P_{bca} del sistema ortorrómbico, donde cada grupo indenilo está unido η^5 a un átomo metálico. Los grupos SiMe_3 de las cadenas sustituyentes de los anillos indenilos se han perdido y los oxígenos de las cadenas sustituyentes se encuentran unidos a los centros metálicos y actuando de puentes entre ambos.

La formación de esta especie se puede deber a un exceso local de $^n\text{BuLi}$ que debido a su alta basicidad puede provocar la eliminación del grupo SiMe_3 de la cadena, con la consiguiente formación de la especie dímica con dos ligandos puente alcoxo.

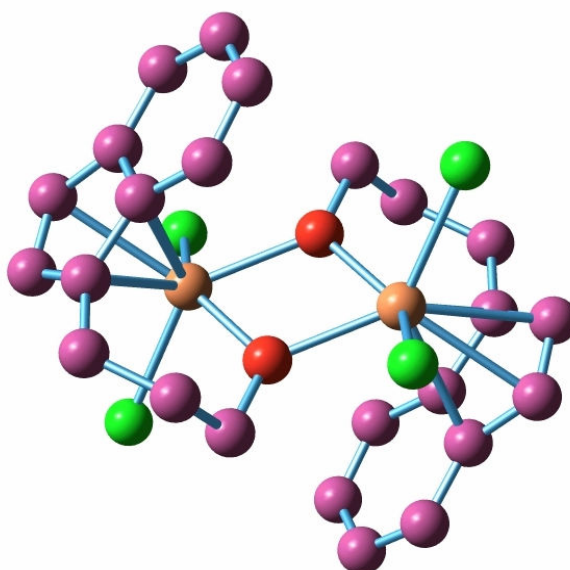


Figura 2.19: Estructura molecular para la especie dímica $[\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2)_3\text{O})\text{Cl}_2]_2$

En la tabla 2.17 aparecen los datos para los ángulos y distancias de enlace. La distancia entre el centroide del anillo indenilo y el metal es de 2.188 Å, el ángulo que forma el átomo de circonio con el oxígeno y el átomo de cloro es de 143.8°, y el ángulo que forma el circonio con el centroide del anillo indenilo y con el átomo de oxígeno es de 105.2°.

Tabla 2.17

Distancias de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1)	2.188
	av Zr(1)-C(Cent(1))	2.486(9)
	Zr(1)-Cl(1)	2.415(2)
	Zr(1)-Cl(2)	2.447(2)
	Zr(1)-O(1)	2.131(5)
Ángulos de enlace (°)	Cl(1)-Zr(1)-Cent(1)	109.0
	Cl(2)-Zr(1)-Cent(1)	109.7
	O(1)-Zr(1)-Cl(1)	88.13(2)
	O(1)-Zr(1)-Cent(1)	105.2
	O(1)-Zr(1)-Cl(2)	143.8(2)
	O(1)-Zr(1)-O(1a)	70.1(2)
	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	88.90(3)
	Zr(1)-O-C(3)	122.80(5)

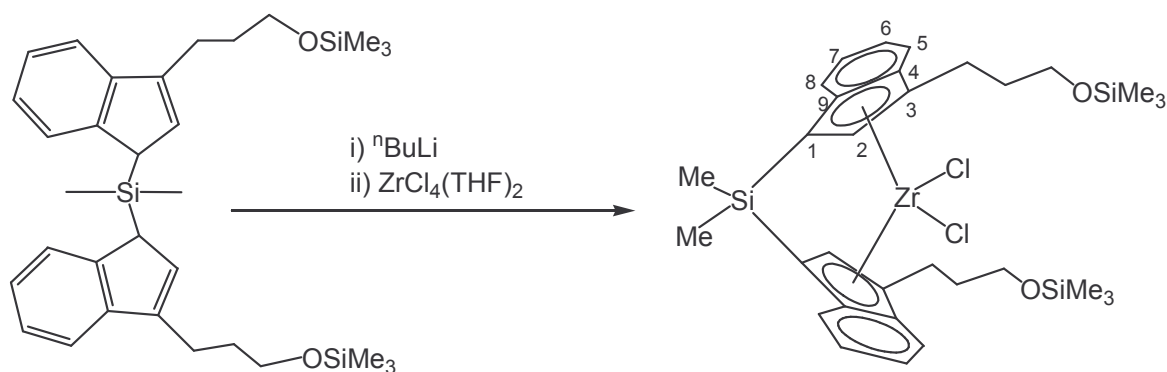
El conjunto de datos cristalográficos y parámetros de medida y refinamiento se encuentran recogidos en los Anexos (página 347).

2. Síntesis y caracterización del complejo *ansa*-bis-indenilo de circonio $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (24)

Se ha llevado a cabo la síntesis de un complejo *ansa*-bis-indenilo simétrico, así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (^1H -RMN y ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN, realizadas en CDCl_3) y mediante análisis elemental.

2.1. Síntesis de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (24)

La reacción del derivado (16) con $^n\text{BuLi}$, en proporción molar 1:2, tras 4 horas a temperatura ambiente y la posterior adición de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$, en proporción molar 1:1, conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de la especie (24) en forma de un sólido cristalino de color naranja, según la ecuación 2.5.



Ecuación 2.5

El complejo (24) poseerá dos isómeros configuracionales: el isómero meso y el rac (figura 2.20)

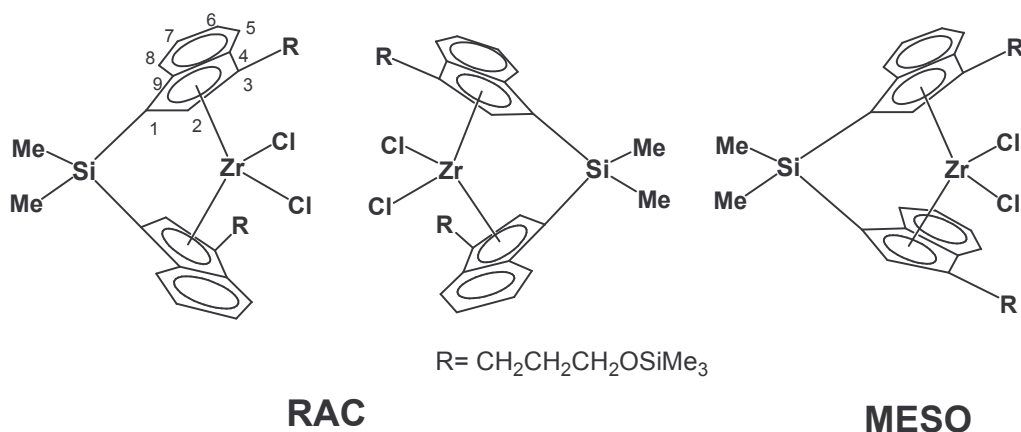


Figura 2.20: Isómeros para el complejo (24)

Como producto de reacción se obtiene el compuesto (24), casi en su totalidad, en su forma racémica. El isómero rac pertenece al grupo de simetría C_2 , al poseer un eje C_2 que pasa por el átomo de circonio, y existirán dos enantiómeros. El isómero meso pertenece al grupo puntual C_s al poseer un plano de simetría que contiene al circonio y a los dos átomos de cloro.

El complejo (24) es altamente inestable en presencia de aire y luz, por lo que debe ser mantenido para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 , y evitando la exposición prolongada a la luz. Es soluble en disolventes orgánicos como THF, tolueno y parcialmente en Et_2O , siendo casi insoluble, en disolventes más apolares como hexano y pentano.

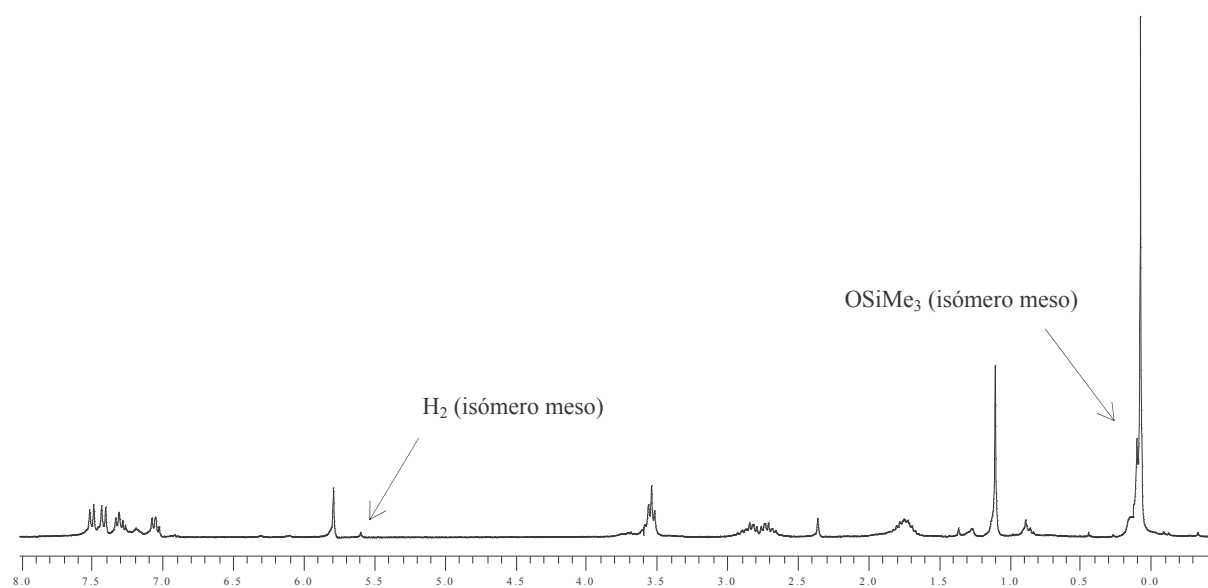
2.2. Caracterización de $[Zr\{Me_2Si(3-R-(\eta^5-C_9H_5))_2\}Cl_2]$ $R=CH_2CH_2CH_2OSiMe_3$ (24)

El complejo (24) se obtiene, casi en su totalidad, en su forma rac con un rendimiento del 30%.

Los datos obtenidos del espectro 1H -RMN, realizado en $CDCl_3$, para el isómero rac del complejo (24) (espectro 2.3), con la asignación de los mismos, queda recogidos en la tabla 2.18 (ver notación de los protones y carbonos en la ecuación 2.5, página 202).

Tabla 2.18

Isómero	δ (ppm)	Asignación
RAC	0.09 (s, 18H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	1.12 (s, 6H)	Si(CH ₃)
	1.77 (m, 4H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	2.86 (m, 4H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	3.55 (m, 4H)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	5.81 (s, 2H)	H ₂
	7.05 (t, 2H), 7.30 (t, 2H) J=8.6 Hz	H ₆ , H ₇
	7.40 (d, 2H), 7.53 (d, 2H) J=8.6 Hz	H ₅ , H ₈



Espectro 2.3: Espectro de ¹H-RMN para el complejo (24)

En la tabla 2.19, se recogen los datos espectroscópicos del espectro ¹³C{¹H}-RMN, con su correspondiente asignación.

Tabla 2.19

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
RAC	-1.15	Si(CH ₃)
	-0.22	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	24.74	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	32.88	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	62.26	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃
	77.43, 85.40	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₉
	117.22	C ₂
	124.15, 124.92, 126.74, 126.82	C ₅ -C ₈

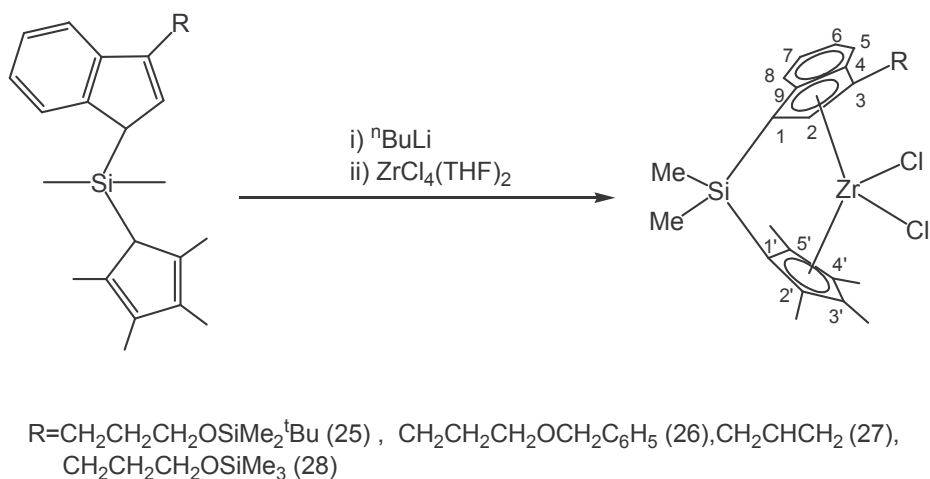
Los datos analíticos encontrados para el compuesto (24), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

3. Síntesis y caracterización de complejos *ansa*-indenilciclopentadienilo de circonio funcionalizados (25-29)

Se ha llevado a cabo la síntesis de cinco complejos *ansa*-indenilciclopentadienilo de circonio a partir de los derivados (17-20), descritos anteriormente, así como su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas (¹H-RMN, ¹³C-{¹H}-RMN, experimentos DEPT, y experiencias bidimensionales HETCOR y HSQC) y mediante análisis elemental.

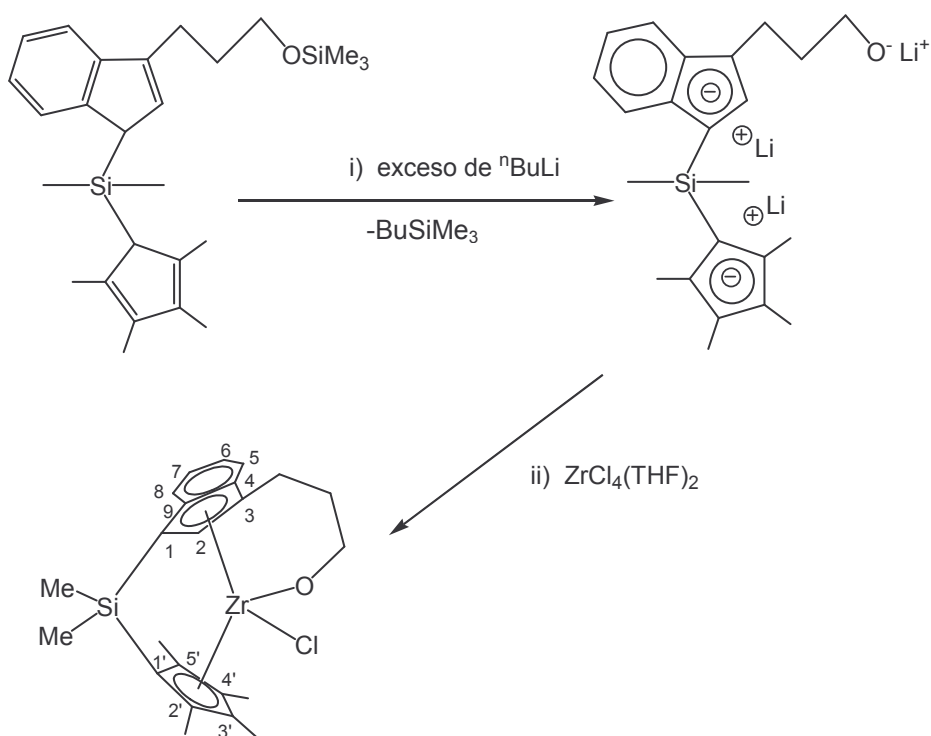
3.1. Síntesis de complejos *ansa*-indenilciclopentadienilo de circonio funcionalizados (25-29)

La reacción de los compuestos (17-20) con ⁿBuLi, en proporción molar 1:2, tras cuatro 4 horas a temperatura ambiente, y la posterior adición de ZrCl₄(THF)₂, en proporción molar 1:1, conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de la especie (25-28) en forma de sólidos amarillos cristalinos, según la ecuación 2.6.



Ecuación 2.6

La síntesis del complejo (29), se realizó utilizando una proporción superior de base en la reacción de litiación, que consigue, además de la aromatización de los anillos, la eliminación del grupo SiMe₃ (Ecuación 2.7).



Ecuación 2.7

Para comprobar que se produce la eliminación del grupo SiMe_3 en la reacción de litiación, se ha realizado el espectro de ^1H -RMN del derivado litiado del compuesto (20) en una mezcla de $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-D}_4$, obteniendo los siguientes resultados:

- La desaparición de la señal de los metilos del grupo OSiMe_3 .
- Dos señales singletes a -0.58 ppm y -0.30 ppm, que integran cada una para tres protones, para los metilos del puente.
- Dos señales anchas a 1.68 y 1.82 ppm, que integran para seis protones cada una, para los grupos metilos del anillo tetrametilciclopentadienilo.
- Los grupos metilenos de las cadenas resuenan: como un multiplete a 1.76 ppm para el metileno central, a 2.59 ppm un multiplete para el metileno unido directamente al anillo, y a 3.53 ppm un triplete para el metileno unido al átomo de oxígeno.
- Una señal singlete a 6.14 ppm para el protón situado en posición 2.
- A 6.98 ppm, integrando para dos protones, una señal doblete para los protones situados en posición 5 y 8, y a 7.29 ppm un triplete, que integra para dos protones.

En los complejos (25-29) solamente se podrá realizar la operación de simetría identidad, perteneciendo estos complejos, por lo tanto, al grupo puntual C_1 .

Los complejos (25-29) son altamente inestables en presencia de aire y luz, por lo que deben ser mantenidos para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 , y evitando la exposición continua a la luz. Son solubles en disolventes orgánicos como THF, tolueno y parcialmente en Et_2O , siendo casi insolubles en disolventes más apolares como hexano y pentano.

3.2. Caracterización de complejos *ansa*-indenilciclopentadienilo de circonio funcionalizados (25-29)

Para la caracterización de los complejos (25-29) se han realizado experimentos unidimensionales, como espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN, y experiencias bidimensionales HETCOR, utilizando como disolvente deuterado el CDCl_3 , y mediante análisis elemental.

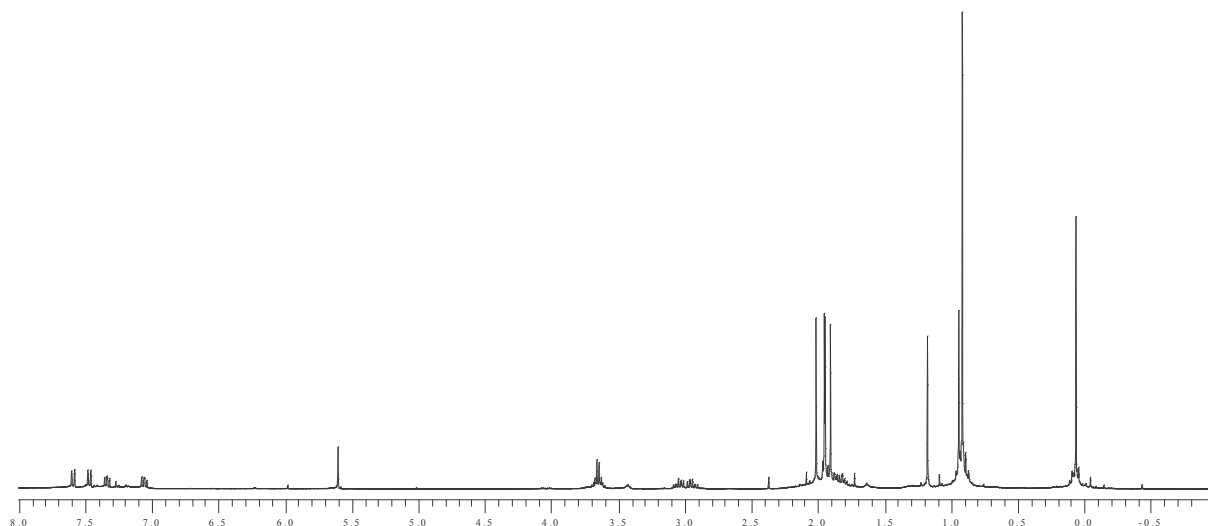
3.2.1. Caracterización de: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (25)

El complejo (25) se obtiene como un sólido amarillo cristalino y con un rendimiento aproximado del 30%.

Los datos obtenidos en el espectro ^1H -RMN (espectro 2.4) quedan recogidos en la tabla 2.20 (ver notación de los protones y carbonos en la ecuación 2.6, página 206).

Tabla 2.20

Isómero	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(25)	0.08 (s, 6H)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	0.96 (s, 3H), 1.18 (s, 3H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)$
	0.90 (s, 9H)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	1.90 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 2.00 (s, 3H)	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$
	1.85 (m, 2H)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	3.02 (m, 2H)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	3.64 (m, 2H)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	5.61 (s, 1H)	H_2
	7.05 (t, 1H), 7.33 (t, 1H), $J=8.6$ Hz	H_6, H_7
	7.48 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), $J=8.6$ Hz	H_5, H_8



Espectro 2.4: Espectro de ^1H -RMN para el complejo (25)

En la tabla 2.21, se recogen los datos espectroscópicos del espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación correspondiente.

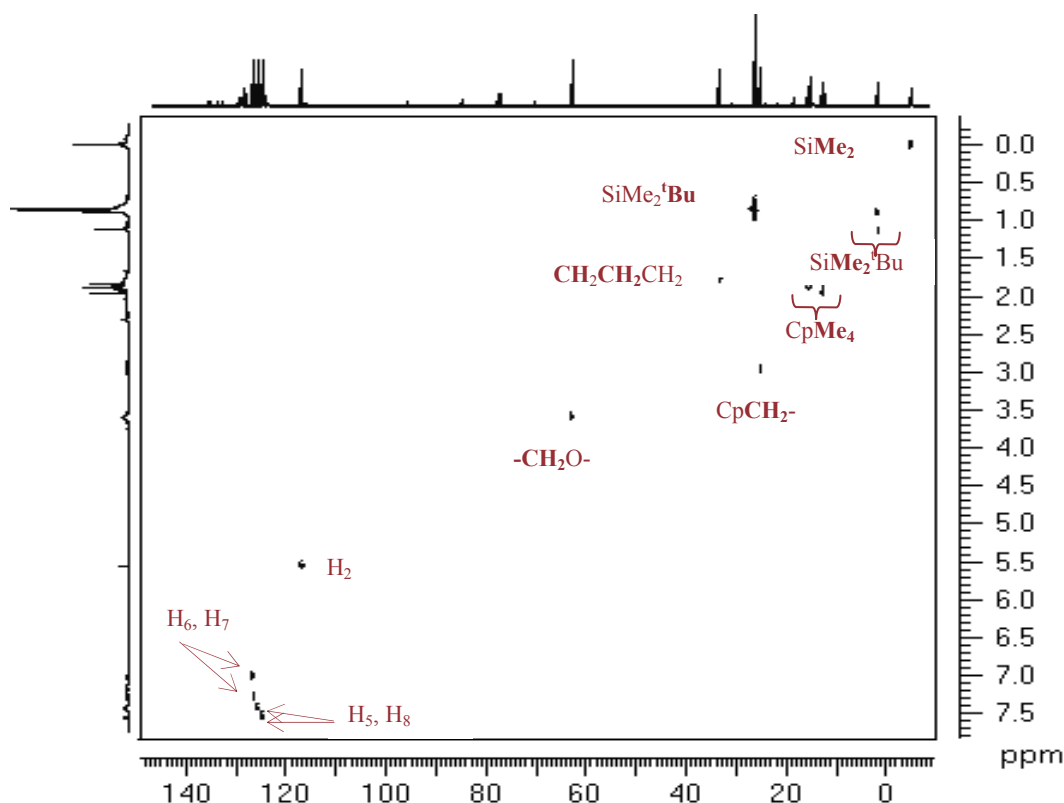
Tabla 2.21

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(25)	-4.98	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	1.36, 1.67	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
	12.36, 12.71, 14.87, 15.52	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$
	18.60	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	25.09	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	26.24	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	33.10	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	62.78	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	116.67	C_2
	84.60, 95.90, 119.18-138.06	$\text{C}_1'\text{-C}_5', \text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9$
	124.57, 125.65	C_5, C_8
	126.34, 126.49	C_6, C_7

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR (espectro 2.5):

- En cuanto al grupo $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$: los protones de los metilos correlacionan con una señal a -4.98 ppm y los protones del grupo ^tBu correlacionan con una señal a 26.24 ppm.

- Aparece una correlación de los metilos del puente con dos señales a 1.36 y 1.67 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan con las señales que aparecen a 12.36, 12.71, 14.87 y 15.52 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal del metileno unido directamente al anillo aromático con una señal a 25.09 ppm, una correlación de la señal del metileno central con una señal a 33.10 ppm y la señal del metileno unido a un átomo de oxígeno correlaciona con una señal a 62.78 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlación con una señal a 116.67 ppm.
- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales en el espectro ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN que aparecen a 124.57, 125.65, y las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales a 126.34 y 126.49 ppm.



Espectro 2.5: Espectro bidimensional de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C HETCOR para el complejo (25)

Los datos analíticos encontrados para el compuesto (25), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

La figura 2.21 recoge la estructura propuesta para el compuesto (25).

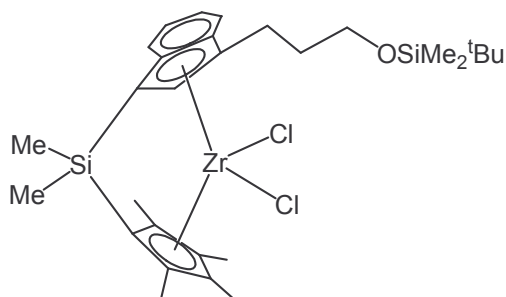


Figura 2.21: Estructura propuesta para el compuesto (25)

3.2.2 Caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (26)

El complejo (26) se obtiene como un sólido amarillo y con un rendimiento aproximado del 26%.

Los datos obtenidos en el espectro ^1H -RMN quedan recogidos en la tabla 2.22 (ver notación en la ecuación 2.6, página 206).

Tabla 2.22

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(26)	0.85 (s, 3H), 1.09 (s, 3H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
	1.80 (s, 3H), 1.87 (s, 3H),	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$
	1.90 (s, 3H), 1.94 (s, 3H)	
	1.89 (m, 2H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
	2.98 (m, 2H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
	3.44 (m, 2H)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
	$\delta_A = 4.50, \delta_B = 4.48$ (AB, 2H, $J_{AB} = 12.3$ Hz)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
	5.50 (s, 1H)	H_2
	6.98 (t, 1H), 7.25 (t, 1H), $J = 8.6$ Hz	H_6, H_7
	7.41 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), $J = 8.6$ Hz	H_5, H_8
	7.21-7.30 (grupo de multipletes, 5H)	
		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Seguidamente, se recogen los datos espectroscópicos de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su correspondiente asignación en la tabla 2.23.

Tabla 2.23

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(26)	1.11, 1.41 12.28, 12.50, 14.68, 15.29 25.21 29.91 72.92 77.41 116.35 124.29, 125.43 126.17, 126.26 84.47, 95.63, 124.01-138.48	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ C_2 C_5, C_8 C_6, C_7 $\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9, \text{C}_1'-\text{C}_5'$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR:

- Aparece una correlación de los metilos del puente con dos señales a 1.11 y 1.41 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan con las señales que aparecen a 12.28, 12.50, 14.68 y 15.29 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal del metileno unido directamente al anillo aromático con una señal a 25.21 ppm, una correlación de la señal del metileno central con una señal a 29.91 ppm. La señal en ^1H -RMN del metileno unido a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 72.92 ppm, y el metileno del grupo bencílico correlaciona con una señal a 77.41 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlación con una señal a 116.35 ppm.

- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales que aparecen a 124.29 y 125.43 ppm, y las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales a 126.17 y 126.26 ppm.

Los datos analíticos encontrados para el compuesto (26), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

La figura 2.23 recoge la estructura propuesta para el compuesto (26).

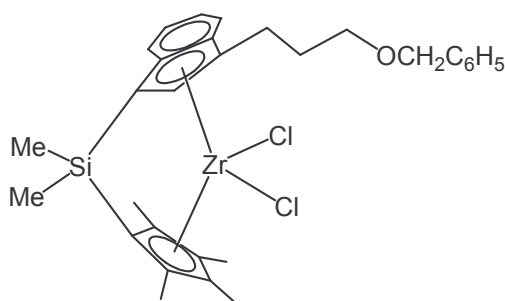


Figura 2.23: Estructura propuesta para el compuesto (26)

3.2.3. Caracterización de: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ (27)

El complejo (27) se obtiene como un sólido amarillo cristalino y con un rendimiento aproximado del 23%.

Los datos obtenidos del espectro ^1H -RMN se recogen en la tabla 2.24 (ver notación de los protones y carbonos en la ecuación 2.6, página 206).

Tabla 2.24

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(27)	0.93 (s, 3H), 1.17 (s, 3H) 1.84 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) $\delta_A=3.72$, $\delta_{A'}=3.68$ (AA'BB'C, 2H, $J_{AA'}=16.4$ Hz) $\delta_B=5.06$, $\delta_{B'}=5.09$ (AA'BB'C, 2H, $J_{BB'}=1.1$ Hz, $J_{BC}=2.4$ Hz, $J_{B'C}=10$ Hz) $\delta_C=5.95$ (AA'BB'C, 1H, $J_{AC}=J_{A'C}=6.3$ Hz) 5.61 (s, 1H) 7.05 (t, 1H), 7.34 (t, 1H), $J=8.6$ Hz 7.47 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), $J=8.6$ Hz	Si(CH ₃) ₂ C ₅ (CH ₃) ₄ -CH ₂ CH=CH ₂ -CH ₂ CH=CH ₂ -CH ₂ CH=CH ₂ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

El grupo alilo generado se presenta como un sistema AA'BB'C (figura 2.23).

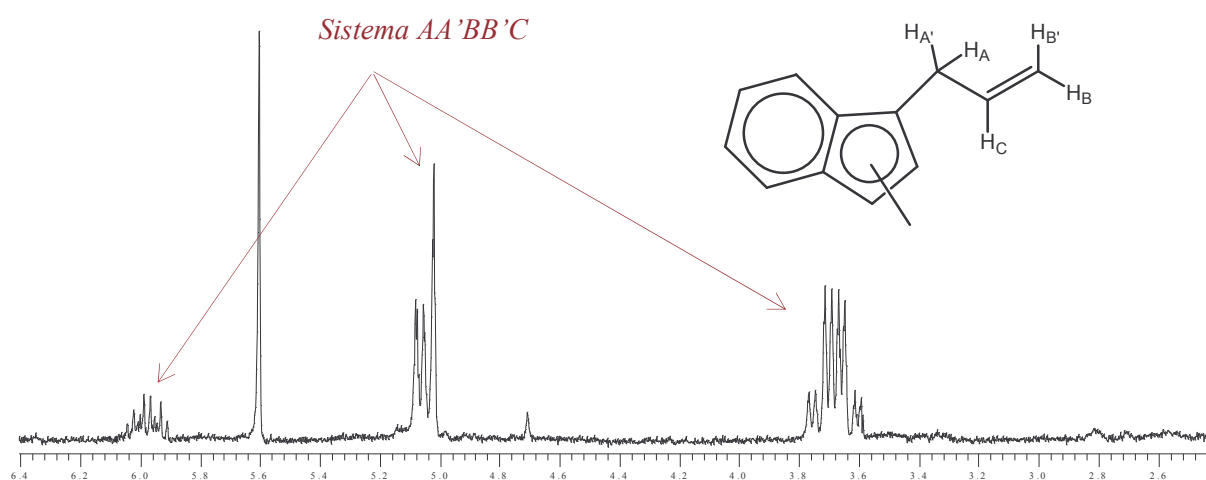


Figura 2.23: Zona ampliada del espectro de ^1H -RMN para el complejo (27).

Seguidamente en la tabla 2.25, se recogen los datos espectroscópicos del espectro ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN y su correspondiente asignación.

Tabla 2.25

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(27)	1.10, 1.41	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
	12.07, 12.48, 14.88, 15.30	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$
	33.39	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	116.30	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	117.10	C_2
	136.01	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	124.31, 125.45	C_5, C_8
	126.44, 126.50	C_6, C_7
	84.50, 98.30, 124.14-137.0	$\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9, \text{C}_1'-\text{C}_5'$

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C HETCOR:

- Aparece una correlación de los metilos del puente con dos señales a 1.10 y 1.41 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan con las señales que aparecen a 12.07, 12.48, 14.88 y 15.30 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal del metileno con una señal a 33.39 ppm, una correlación de la señal del metileno del doble enlace con una señal a 116.30 ppm, y una correlación de la señal del grupo metilino del doble enlace con una señal a 136.01 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlacion con una señal a 117.10 ppm.
- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales que aparecen a 124.31 y 125.45 ppm, y las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales a 126.44 y 126.50 ppm.

Los datos analíticos encontrados para el compuesto (27), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

La figura 2.24 recoge la estructura propuesta para el compuesto (27).

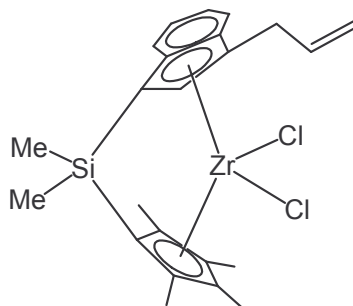


Figura 2.24: Estructura propuesta para el compuesto (27)

3.2.4. Caracterización de: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$
 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (28)

El complejo (28) se obtiene como un sólido amarillo cristalino y con un rendimiento aproximado del 20%.

Los datos obtenidos del espectro ^1H -RMN se recogen en la tabla 2.26 (ver notación recogida en la página 206).

Tabla 2.26

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(28)	0.08 (s, 9H) 0.94 (s, 3H), 1.17 (s, 3H) 1.90 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) 1.98 (m, 2H) 3.00 (m, 2H) 3.63 (m, 2H) 5.59 (s, 1H) 7.06 (t, 1H), 7.33 (t, 1H), J=8.6 Hz 7.45 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), J=8.6 Hz	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₂ C ₅ (CH ₃) ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ H ₂ H ₆ , H ₇ H ₅ , H ₈

En la tabla 2.27, se recogen los datos espectroscópicos del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN y su correspondiente asignación.

Tabla 2.27

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(28)	-0.45	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	1.08, 1.11	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
	12.14, 12.64, 14.64, 15.27	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$
	24.91	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	32.65	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	62.14	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
	116.30	C_2
	124.34, 125.43	C_5, C_8
	126.13, 126.27	C_6, C_7
	84.33, 95.62, 123.98-135.30	$\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_9, \text{C}_1', -\text{C}_5'$

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR:

- Los protones de los metilos del grupo OSiMe_3 correlacionan con una señal a -0.45 ppm.
- Aparece una correlación de los metilos del puente con una señal a 1.08 y 1.11 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan con las señales que aparecen a 12.14, 12.64, 14.64 y 15.27 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal del metileno unido directamente al anillo aromático con una señal a 24.91 ppm, una correlación de la señal del metileno central con una señal a 32.65 ppm y la señal del metileno unido a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal a 62.14 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlacionan con una señal a 116.30 ppm.
- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales que aparecen a 124.34, 125.43, y las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales a 126.13 y a 126.27 ppm.

Los datos analíticos encontrados para el compuesto (28), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

La figura 2.25 recoge la estructura propuesta para el compuesto (28).

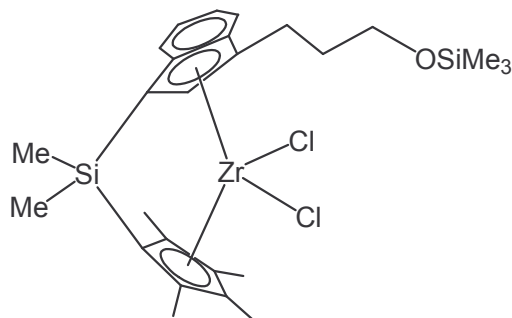


Figura 2.25: Estructura propuesta para el compuesto (28)

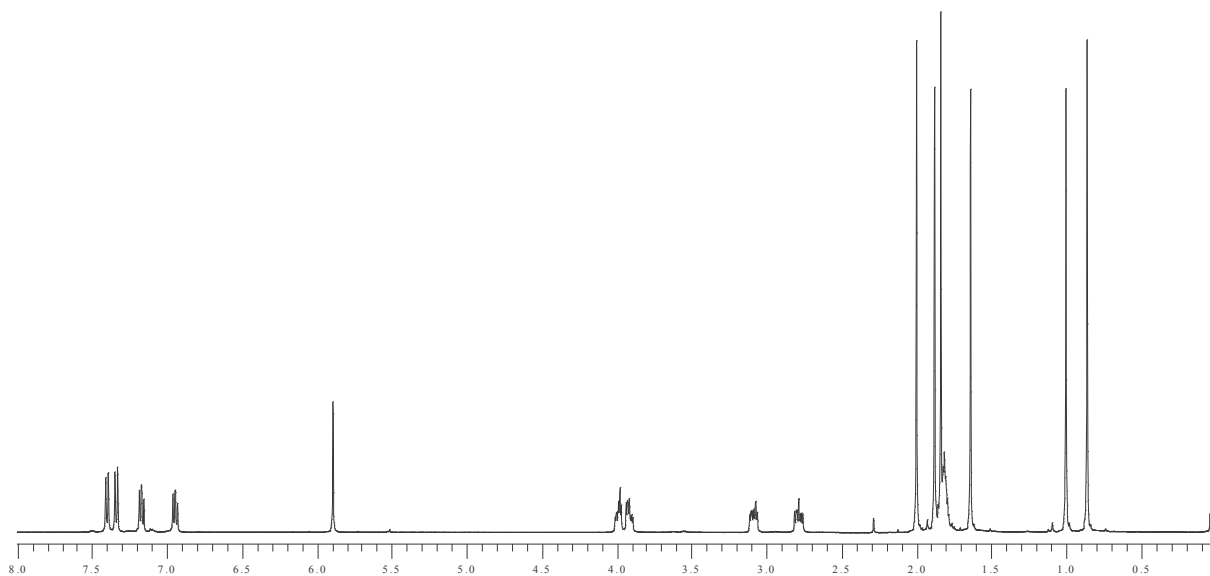
3.5. Caracterización de: $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29)

El complejo (29) se obtiene como un sólido amarillo cristalino y con un rendimiento aproximado del 20%.

Los datos obtenidos del espectro ^1H -RMN (espectro 2.6), se recogen en la tabla 2.28, de acuerdo con la notación recogida en la ecuación 2.6 de la página 206.

Tabla 2.28

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(29)	0.86 (s, 3H), 1.00 (s, 3H) 1.64 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) 1.82 (m, 2H) 2.96 (m, 2H) 3.95 (m, 2H) 5.91 (s, 1H) 6.94 (t, 1H), 7.18 (t, 1H), $J=8.6$ Hz 7.34 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), $J=8.6$ Hz	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ H_2 H_6, H_7 H_5, H_8



Espectro 2.6: Espectro de ¹H-RMN para el complejo (29)

Como se ha mencionado anteriormente, el ligando que permite la obtención de este complejo ha perdido el grupo SiMe₃, a diferencia de lo que ocurre para el complejo (28). Se trata de una situación similar a la encontrada para el compuesto $[\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2)_3\text{O})\text{Cl}_2]_2$ caracterizado anteriormente por difracción de Rayos-X.

La cadena alifática que sustituye a la posición 3 se encuentra unida por el átomo de oxígeno al átomo metálico, en forma de un ligando alcóxido formando un ciclo de seis miembros y provocando una inequivalencia de los protones de cada metileno. En el caso del metileno central, estos protones, aún siendo distinto su entorno químico, presentan desplazamientos químicos muy parecidos y las señales se encuentran solapadas.

Seguidamente, se recogen los datos espectroscópicos del espectro ¹³C-¹H-RMN y su correspondiente asignación en la tabla 2.29

Tabla 2.29

Complejo	δ (ppm)	Asignación
(28)	0.00, 0.63 9.84, 10.85, 13.22, 13.33 24.52 29.55 68.86 114.37 122.36, 123.57 124.15, 124.20 98.36, 89.22, 120.04-130.94	Si(CH ₃) ₂ C ₅ (CH ₃) ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- -CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- -CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- C ₂ C ₅ , C ₈ C ₆ , C ₇ C ₁ , C ₉ , C ₄ , C ₃ , C ₁ '-C ₅ '

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR:

- Aparece una correlación de los metilos del puente con dos señales a 0.00 y 0.63 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan con las señales que aparecen a 9.84, 10.85, 13.22 y 13.33 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal del metileno unido directamente al anillo aromático con una señal a 24.52 ppm, una correlación de la señal del metileno central con una señal a 29.55 ppm y la señal en ^1H -RMN del metileno unido a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 68.86 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlacionan con una señal a 114.37 ppm.
- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN que aparecen a 122.36 y 123.57 ppm, y las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales a 124.15 y 124.20 ppm.

Los datos analíticos encontrados para el compuesto (29), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

La figura 2.26 recoge la estructura propuesta para el compuesto (29).

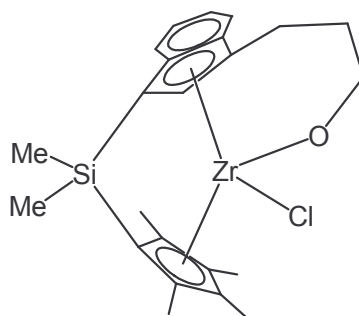


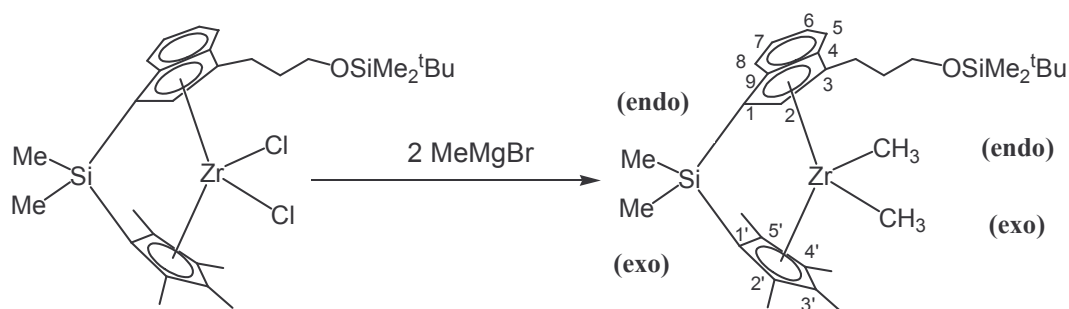
Figura 2.26: Estructura propuesta para el compuesto (29)

C. ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (25), y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29)

Se han hecho reaccionar los compuestos (29) y (25), el primero como ejemplo de un derivado monocloruro y el segundo como ejemplo de un derivado dicloruro, con dos equivalentes de BrMgMe, obteniéndose, en el primer caso, el complejo monoalquilo (31), y, en el segundo de los casos, el complejo dialquilo (30). La caracterización estructural se ha realizado mediante técnicas espectroscópicas y mediante análisis elemental. También, se ha realizado un estudio de la estabilidad de los compuestos (28) y (29).

1. Síntesis y caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}(\text{CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (30)

La adición, en proporción molar 1:2, de MeMgBr disuelto en THF, sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (25) en THF conduce, tras 4 horas de reacción a temperatura ambiente y protegido de la luz, a la formación de (30) con un rendimiento del 87%, según la ecuación 2.8.



Ecuación 2.8

El complejo (30) es altamente inestable en presencia de aire y luz, por lo que debe ser mantenido para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 , y evitando el contacto permanente con la luz. Es soluble en disolventes orgánicos como THF, tolueno, Et_2O , y casi insoluble en hexano y pentano.

La caracterización estructural del complejo (30) se ha basado en la del producto de partida (24), realizando espectros en C_6D_6 de 1H -RMN, ^{13}C - $\{^1H\}$ -RMN, experiencias NOE diferencia, un experimento DEPT y un experimento bidimensional de correlación bidimensional heteronuclear 1H - ^{13}C HETCOR.

Los datos obtenidos del espectro 1H -RMN se recogen en la tabla 2.30, con la asignación correspondiente, en base a la notación recogida en la ecuación 2.8.

Tabla 2.30

Complejo	δ (ppm)	Asignación
(30)	-1.42 (s, 3H)	Zr(CH ₃) (endo)
	-0.36 (s, 3H)	Zr(CH ₃) (exo)
	0.04 (s, 6H)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃)
	0.97 (s, 3H)	Si(CH ₃) (endo)
	1.83 (s, 3H)	Si(CH ₃) (exo)
	0.97 (s, 9H)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃)
	1.61 (s, 3H)	(CH ₃) en posición 2'
	0.50 (s, 3H)	(CH ₃) en posición 3'
	0.67 (s, 3H)	(CH ₃) en posición 4'
	1.74 (s, 3H)	(CH ₃) en posición 5'
	1.80 (m, 2H)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃)
	3.00 (m, 2H)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃)
	3.55 (m, 2H)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃)
	5.45 (s, 1H)	H ₂
	6.88 (t, 1H), 7.16 (t, 1H), J=8.6 Hz	H ₆ , H ₇
	7.26 (d, 2H) J=8.6 Hz	H ₅
	7.57 (d, 2H) J=8.6 Hz	H ₈

Se han realizado experiencias NOE diferencia para poder distinguir el metilo unido al circonio en endo del exo. Al realizar estas experiencias se han podido diferenciar los metilo exo y endo del puente, los metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo, y los protones en posición 5 y 8.

Se han realizado cuatro irradiaciones, cuyos resultados sugieren una conformación alternada de los anillos ciclopentadienilos, y con las que se consigue distinguir todas las señales del espectro ^1H -RMN.

- A.** Al irradiar sobre el metilo a 1.61 ppm se produce una respuesta de un metilo del puente a 1.83 ppm, una respuesta de un metilo que sustituye el anillo ciclopentadienilo a 0.50 ppm, y una respuesta del protón del anillo indenilo en posición 2. Según los datos obtenidos, la señal a 1.61 ppm se encontrará en posición 2', el metilo a 1.83 ppm corresponderá con el metilo del puente en exo, y la señal a 0.50 ppm será el metilo que sustituye la posición 3' del anillo ciclopentadienilo (figura 2.27).

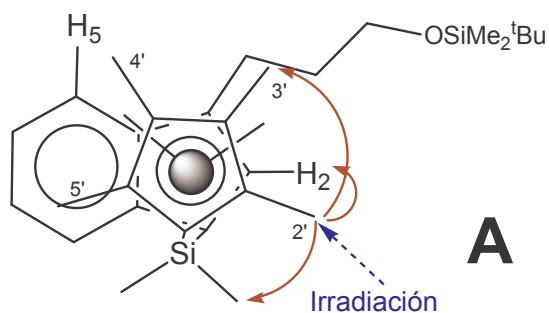


Figura 2.27

- B.** Al irradiar sobre el metilo en posición 3' a 0.50 ppm se produce una respuesta, además del metilo que sustituye la posición 2', del protón en posición 2 del anillo indenilo, de un metilo a 0.67 ppm que sustituye al anillo ciclopentadienilo que correspondería con el metilo en posición 4', y de un metilo unido al Zr a -0.36 ppm que podría corresponder al metilo en exo (figura 2.28).

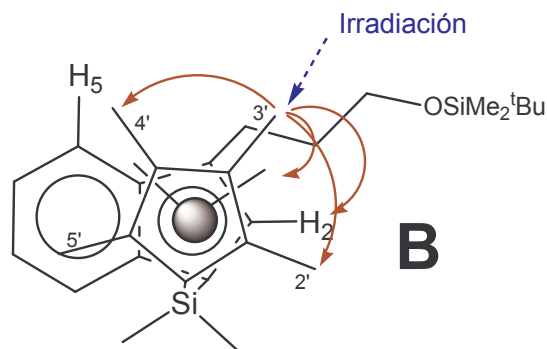


Figura 2.28

C. Al irradiar sobre el metilo en posición 4', a 0.67 ppm, se produce una respuesta, además del metilo que sustituye la posición 3', de un metilo a 1.74 ppm que sustituye al anillo ciclopentadienilo y que, por consiguiente, corresponderá con el metilo en posición 5', una señal doblete de un protón aromático a 7.26 ppm que corresponderá a la posición 5 del anillo indenilo y, por lo tanto, el doblete a 7.57 ppm corresponderá con la posición 8. También se produce una respuesta de una señal a -1.42 ppm que corresponderá con un metilo endo unido al Zr. Existe una respuesta de una señal a 3.00 ppm que verificaría la cercanía espacial del metileno unido directamente al anillo indenilo (figura 2.29).

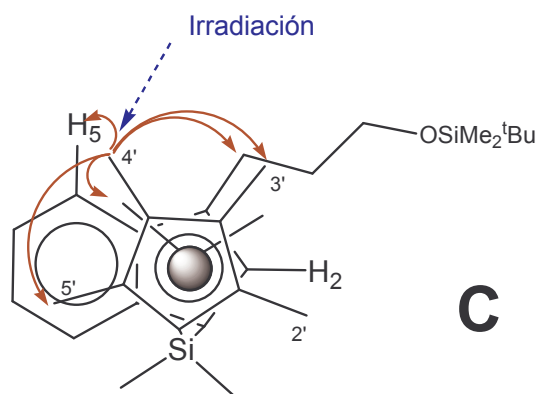


Figura 2.29

D. Al irradiar sobre el metilo identificado en la posición 5', se produce una respuesta del protón en posición 5, una respuesta a -1.42 ppm que corresponderá al metilo unido al Zr en endo, y del metilo vecino en posición 4', lo que indica que la señal a -0.36 ppm corresponde al metilo unido al Zr en exo. Igualmente se produce una respuesta del metilo endo del puente a 0.97 ppm (figura 2.30).

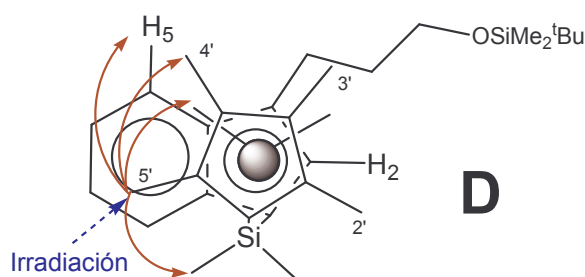


Figura 2.30

En cuanto a los datos del espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación quedan recogidos en la tabla 2.31.

Tabla 2.31

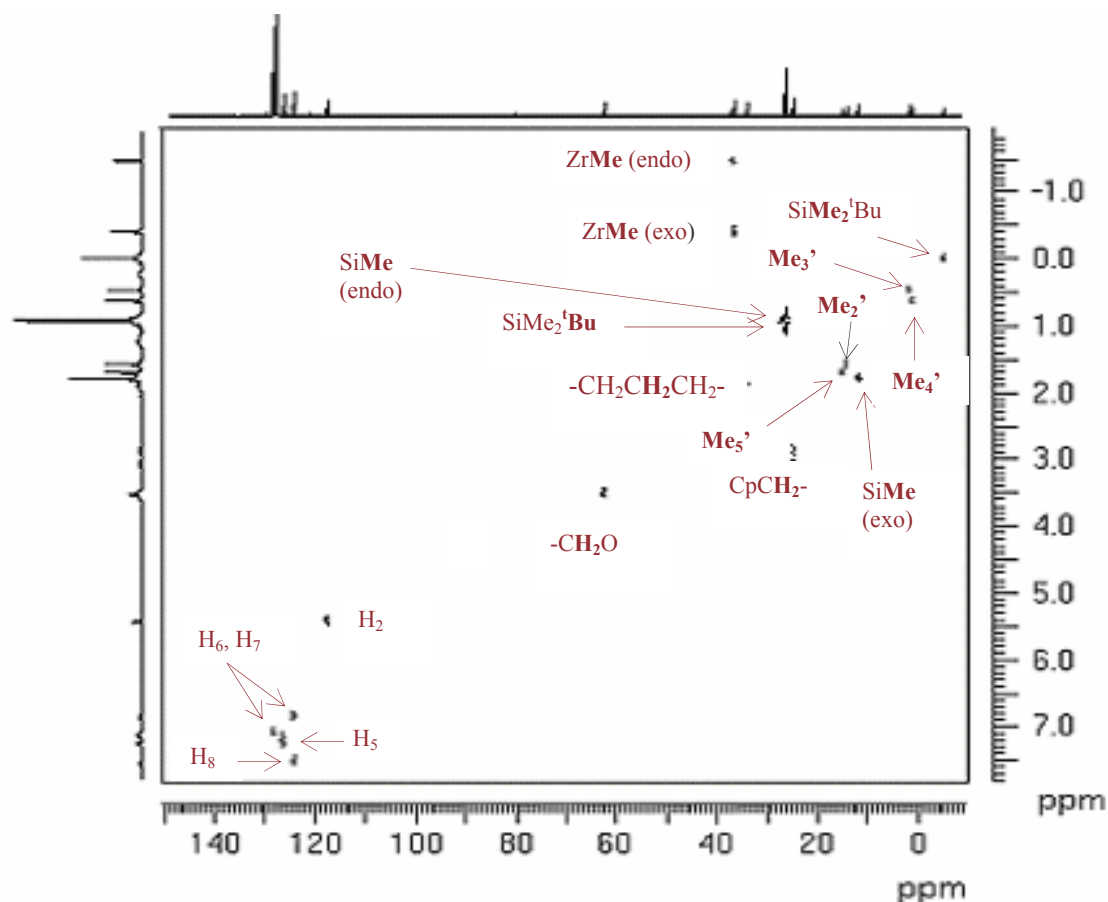
Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(30)	-5.22	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	0.99	(CH_3) en posición 4'
	1.27	(CH_3) en posición 3'
	14.87	(CH_3) en posición 2'
	18.41	(CH_3) en posición 5'
	11.51	$\text{Si}(\text{CH}_3)$ exo
	25.49	$\text{Si}(\text{CH}_3)$ endo
	24.61	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	25.49	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	21.40	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	33.74	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	36.51	$\text{Zr}(\text{CH}_3)$ exo
	36.74	$\text{Zr}(\text{CH}_3)$ endo
	62.34	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
	117.46	C_2
	126.28	C_5
	124.17	C_8
	124.04, 127.65	C_6, C_7
	80.11, 90.38, 120.78-129.50	$\text{C}_1'-\text{C}_5', \text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9$

Mediante un experimento DEPT se identifican los grupos metilenos de la cadena, al aparecer en fase negativa las señales a 24.61, 33.74 y 62.34 ppm

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR (espectro 2.7) y las diferentes señales en el espectro ^1H -RMN correlacionan de la siguiente manera:

- En cuanto al grupo $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$: los protones de los metilos correlacionan con una señal a -5.22 ppm y los protones del grupo ^tBu correlacionan con una señal a 25.49 ppm
- Aparece una correlación del metilo endo del puente con una señal a 25.49 ppm y una correlación para el metilo exo con una señal a 11.51 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan: el metilo en la posición $4'$ con una señal a 0.99 ppm, el metilo en la posición $3'$ con una señal a 1.27 ppm, el metilo en la posición $2'$ con una señal a 14.87 ppm, y el metilo en posición $5'$ con una señal a 18.41 ppm.
- El metilo unido directamente al Zr en exo correlaciona con una señal a 36.51 ppm, y el metilo en endo con una señal a 36.74 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal de los metilenos unidos directamente al anillo aromático con una señal a 24.61 ppm, una correlación de la señal de los metilenos centrales con una señal a 33.74 ppm y la señal de los metilenos unidos a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal a 62.34 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlación con una señal a 117.46 ppm.
- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales que en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN aparecen a 126.28 y 124.17 ppm para los carbonos de las posiciones 5 y 8 respectivamente. Las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN a 124.04 y 127.65 ppm.

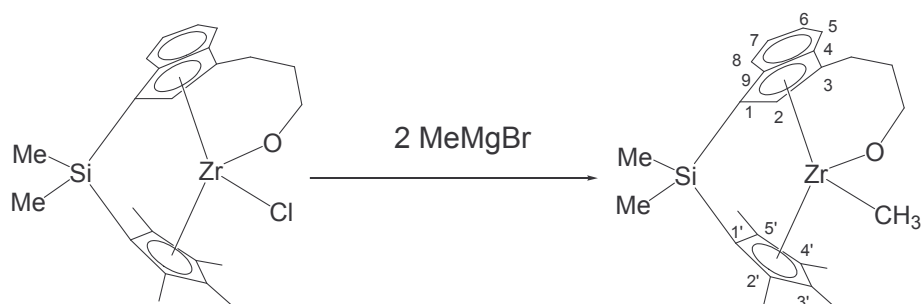
Los datos analíticos encontrados para el compuesto (30), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).



Espectro 2.7: Espectro bidimensional de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C HETCOR para el complejo (30)

2. Síntesis y caracterización de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{CH}_3]$ (31)

La adición de MeMgBr disuelto en THF, en proporción molar 1:2, sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29) en THF conduce, tras 4 horas de reacción a temperatura ambiente y protegido de la luz, a la formación de (31) con un rendimiento del 83%, según la ecuación 2.9.



Ecuación 2.9

El complejo (31) es altamente inestable en presencia de aire y luz, por lo que debe ser mantenido para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 , y evitando la exposición prolongada a la luz. Es soluble en disolventes orgánicos como THF, tolueno y parcialmente en Et_2O , siendo casi insoluble en disolventes más apolares como hexano y pentano.

La caracterización estructural del complejo (31) se ha basado en el producto de partida (29), realizando espectros, en C_6D_6 , de 1H -RMN, $^{13}C\{^1H\}$ -RMN, y un experimento bidimensional de correlación heteronuclear 1H - ^{13}C HETCOR.

Los datos obtenidos en el espectro 1H -RMN, realizado en C_6D_6 , quedan recogidos en la tabla 2.32, con la asignación correspondiente realizada en base a la notación de la ecuación 2.9.

Tabla 2.32

Complejo	δ (ppm)	Asignación
(30)	<p>-1.13 (s, 3H) 0.67 (s, 3H), 0.71 (s, 3H) 1.70 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 2.03 (s, 3H) 1.56 (m, 2H) 2.65 (m, 2H) 3.89 (m, 2H) 5.97 (s, 1H) 6.91 (t, 1H), 7.14 (t, 1H), $J=8.6$ Hz 7.32 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), $J=8.6$ Hz</p>	<p>Zr(CH₃) Si(CH₃)₂ C₅(CH₃)₄ CH₂CH₂CH₂O CH₂CH₂CH₂O CH₂CH₂CH₂O H₂ H₆, H₇ H₅, H₈</p>

En cuanto a los datos del espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su asignación, quedan recogidos en la tabla 2.33.

Tabla 2.33

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(30)	10.66, 11.79, 14.02, 14.58	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$
	-3.02, -3.12	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
	25.92	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
	32.03	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
	24.46	$\text{Zr}(\text{CH}_3)$
	68.31	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
	115.71	C_2
	123.88, 124.03	C_5, C_8
	126.11, 126.19	C_6, C_7
	82.20, 93.11, 117.66-128.74	$\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_9, \text{C}_1'-\text{C}_5'$

Para la identificación de las señales en el espectro $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR:

- Aparece una correlación de los metilos del puente con las señales a -3.02 y -3.12 ppm.
- Los cuatro metilos que sustituyen el anillo ciclopentadienilo correlacionan con las señales a 10.66, 11.79, 14.02 y 14.58 ppm.
- Respecto al sustituyente de la posición 3 del anillo indenilo: se encuentra una correlación de la señal del metileno unido directamente al anillo aromático con una señal a 25.92 ppm, una correlación de la señal del metileno central con una señal a 32.03 ppm y la señal del metileno unido a un átomo de oxígeno, correlaciona con una señal a 68.31 ppm.
- Para la señal del protón en posición 2 del anillo indenilo aparece una correlación con una señal a 115.71 ppm.
- Los protones en posición 5 y 8, correlacionan con señales en que aparecen a 123.88 y 124.03 ppm y las señales que aparecen como tripletes para los protones en posición 6 y 7 correlacionan con las señales a 126.11 y 126.19 ppm.

Los datos analíticos encontrados para el compuesto (31), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta (Anexos, página 334).

D. ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Se han realizado ensayos de polimerización en fase homogénea para los compuestos (21-29), y en fase heterogénea para los compuestos (21-26) y (28).

Los grupos especiales con los que se ha dotado a los ligandos indenilo pueden favorecer la fijación de los catalizadores sobre una superficie como la de la sílice. Según los datos encontrados en la bibliografía,¹⁸ la cantidad óptima de Zr que se ancla para conseguir una mayor actividad de los catalizadores, evitando reacciones de desactivación, es aproximadamente del 1% de Zr que equivale a 3.3×10^{-5} moles por cada 300 mg de soporte (ver Procedimiento Experimental). Por lo tanto, para las pruebas que se realicen en fase homogénea de los catalizadores (21-29), así como para los productos de referencia se utilizará la cantidad de moles mencionada.

Una de las ventajas que presenta la polimerización con catalizadores soportados es que necesita de una relación Zr/Al menor que en homogénea. La relación utilizada con los catalizadores soportados suele ser de 1/100,¹⁸ por lo que para poder comparar los datos obtenidos con otros catalizadores con los datos de polimerización homogénea se ha utilizado la misma relación. Sin embargo, también es conocido que para conseguir en fase homogénea la total activación de todas las especies en disolución, de cara a la reacción de polimerización, es necesaria una relación Zr/Al superior. Por ello, también se realizarán las reacciones de polimerización en fase homogénea con una relación Zr/Al de 1/500.

1. Reacciones de polimerización en fase homogénea

Para los ensayos realizados en fase homogénea se han utilizado como catalizadores de referencia, los complejos $[\text{Zr}(\text{Ind})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ ¹⁹ y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\}\text{Cl}_2]$.²⁰

En las tablas siguientes se muestran los datos de actividad en disolución, en KgPE/molZr x h, que presentan los catalizadores (21-29) utilizando una relación Zr/Al de

¹⁸ Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.

¹⁹ Beagly, P.; Davies, P.; Adams, H.; White, C.; *Can. J. Chem.*; **2001**, 79, 731.

²⁰ Hermann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1511.

1/100 y de 1/500. El resto de condiciones de reacción en la polimerización son: 70°C, 1.5 bar de etileno, 30 minutos y 3.3×10^{-5} moles de circonio.

En la tabla 2.34 se observa como los complejos (21-23), que corresponden a los metallocenos no *ansa* indenilos, tienen muy baja actividad utilizando una relación Zr/Al de 1/100. Sin embargo, con una relación Zr/Al de 1/500 el complejo (21) es más activo que el complejo de referencia 1, y el complejo (22) posee una actividad comparable.

Tabla 2.34

Complejo	Al/Zr 1/100	Al/Zr 1/500
[Zr(Ind) ₂ Cl ₂] Complejo referencia 1	352	598
[Zr{1-R-(η^5 -C ₉ H ₆) ₂ Cl ₂ }] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu (21)	76	725
[Zr{1-R-(η^5 -C ₉ H ₆) ₂ Cl ₂ }] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ (22)	145	388
[Zr{1-R-(η^5 -C ₉ H ₆) ₂ Cl ₂ }] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (23)	21	287

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70 °C, 30 min, 3.3×10^{-5} moles Zr.

La introducción de un puente en el compuesto (24) con respecto a su análogo no *ansa* complejo (23) provoca la disminución de la actividad. El complejo (24) sustituido por cadenas alquílicas que poseen como grupo especial el OSiMe₃, posee menor actividad que la presentada por el complejo de referencia análogo no sustituido [Zr{Me₂Si(Ind)₂}Cl₂] (tabla 2.35).

Tabla 2.35

Complejo	Al/Zr 1/100	Al/Zr 1/500
[Zr{Me ₂ Si(Ind) ₂ }Cl ₂] Complejo referencia 2	280	485
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂ }] (24) R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	26	88

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70 °C, 30 min, 3.3×10^{-5} moles Zr.

En la tabla 2.36 se observa como el complejo (28) que posee como grupo especial el OSiMe_3 , posee menor actividad que su análogo (complejo 29) en el que se ha perdido el grupo SiMe_3 y se ha formado el metalaciclo. En el complejo (29) el MAO tiene que ser capaz de romper el enlace Zr-O y así conseguir la activación. También puede observarse como los complejos (25-27) son bastante activos con relaciones Zr/Al de 1/500, igualando e incluso superando las actividades que presenta el catalizador análogo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ que no posee sustituyentes. En general, los catalizadores que poseen como grupo especial de anclaje OSiMe_3 en la cadena sustituyente de los anillos son poco activos, utilizando tanto una relación Zr/Al de 1/100 como de 1/500, muy por debajo que las actividades que presentan los complejos de referencia.

Tabla 2.36

Complejo	Al/Zr 1/100	Al/Zr 1/500
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ Complejo referencia 3	180	558
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ (25) R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu	259	525
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ (26) R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	115	831
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ (27) R=CH ₂ CHCH ₂	387	787
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ (28) R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	114	212
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{))}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ (29)	84	424

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70 °C, 30 min, 3.3×10^{-5} moles Zr.

En el siguiente diagrama de barras, se muestran las actividades de los catalizadores sintetizados con grupos especiales comparados con los complejos de referencia, utilizando una relación de Zr/Al de 1/100 y de 1/500 (figura 2.31).

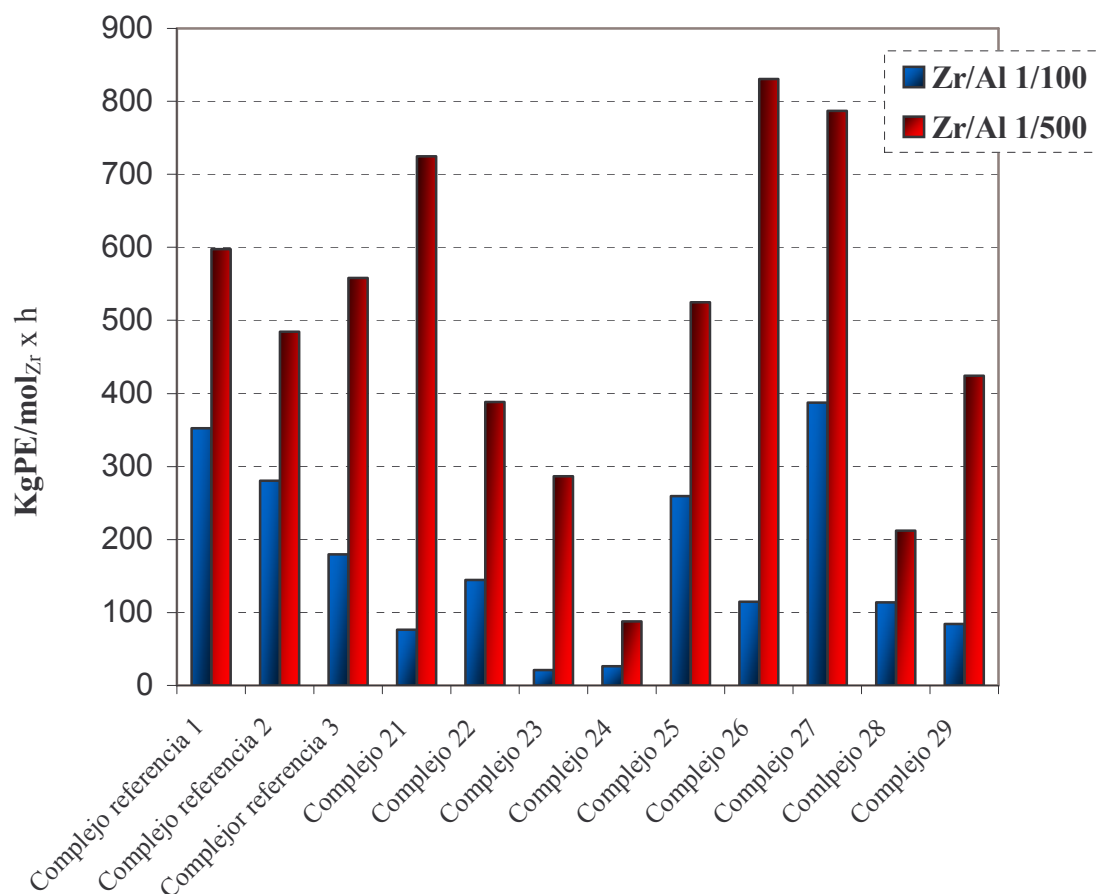


Figura 2.31: Diagrama de barras para la actividad que presentan los complejos (21-29) utilizando una relación Zr/Al de 1/100 y 1/500.

2. Reacciones de polimerización en fase heterogénea

Para la realización de los ensayos de polimerización en fase heterogénea se ha utilizado como soporte una sílice previamente tratada a vacío y a 500°C durante 16 horas para conseguir un aumento en el número de puentes siloxanos en detrimento del número de grupos silanoles.

El complejo organometálico podrá anclarse sobre la sílice por reacción entre los grupos Zr-Cl, o los grupos especiales OR, con los grupos silanoles, o los grupos siloxanos. Las formas de anclaje de los complejos (21-26) y (28) por reacción con los grupos silanoles son las siguientes (figura 2.32):

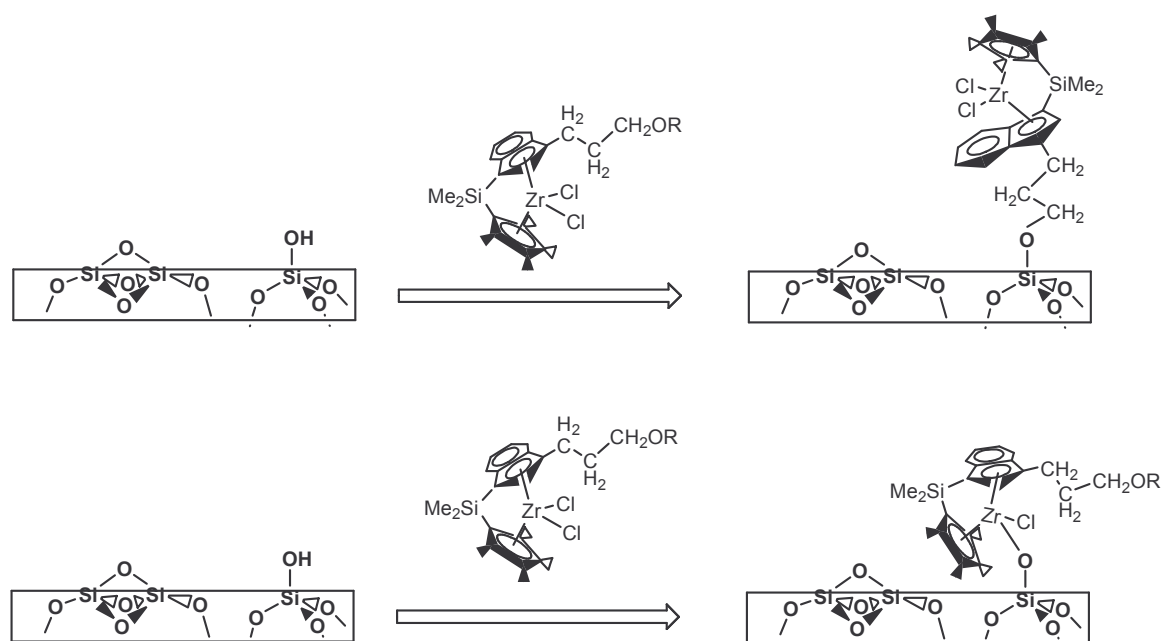


Figura 2.32: Formas de anclaje de los catalizadores (21-26) y (28) a través de los grupos silanoles

Los complejos organometalicos (21-28) y (29) también podrán anclarse por reacción con los puentes siloxanos (figura 2.33):

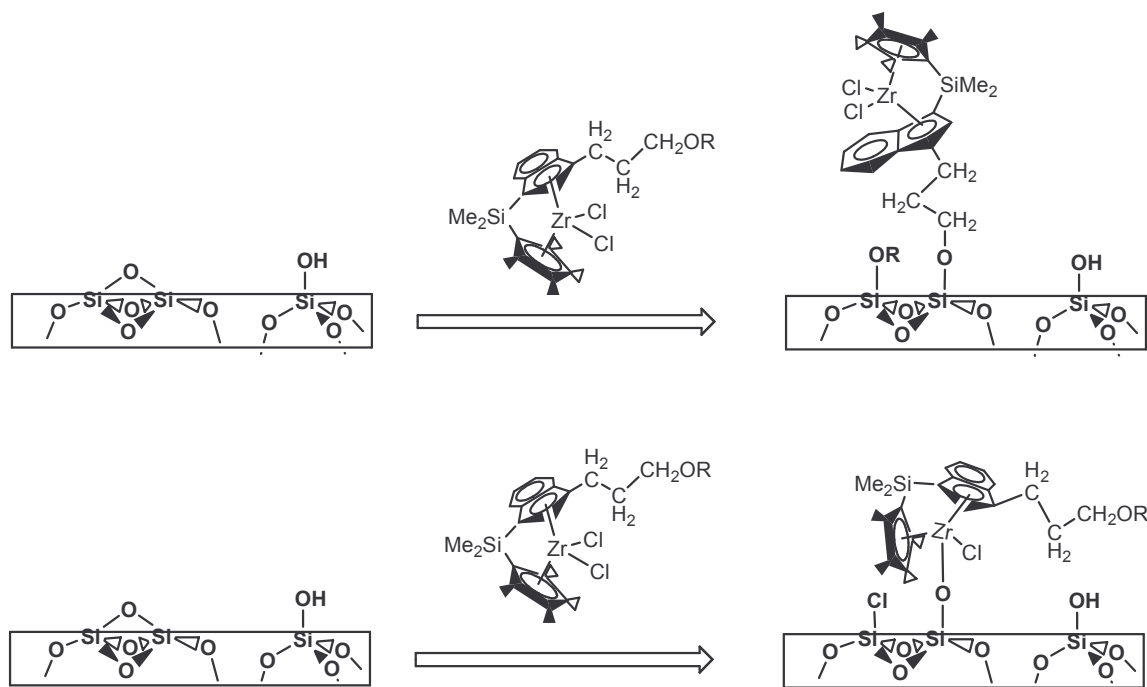


Figura 2.33: Formas de anclaje de los catalizadores (21-26) y (28) a través de los grupos siloxanos

Para el anclaje de los complejos organometálicos se utiliza una sílice que ha sido tratada previamente a vacío y a alta temperatura (773K), para conseguir un aumento en el número de grupos siloxanos y así conseguir que el anclaje se produzca, en mayor medida, a través de dichos grupos.^{9, 10}

Como ejemplo, se presenta un estudio FT-IR del anclaje del complejo (25), y su posterior activación con MAO, para producir la polimerización de etileno (figura 2.34).

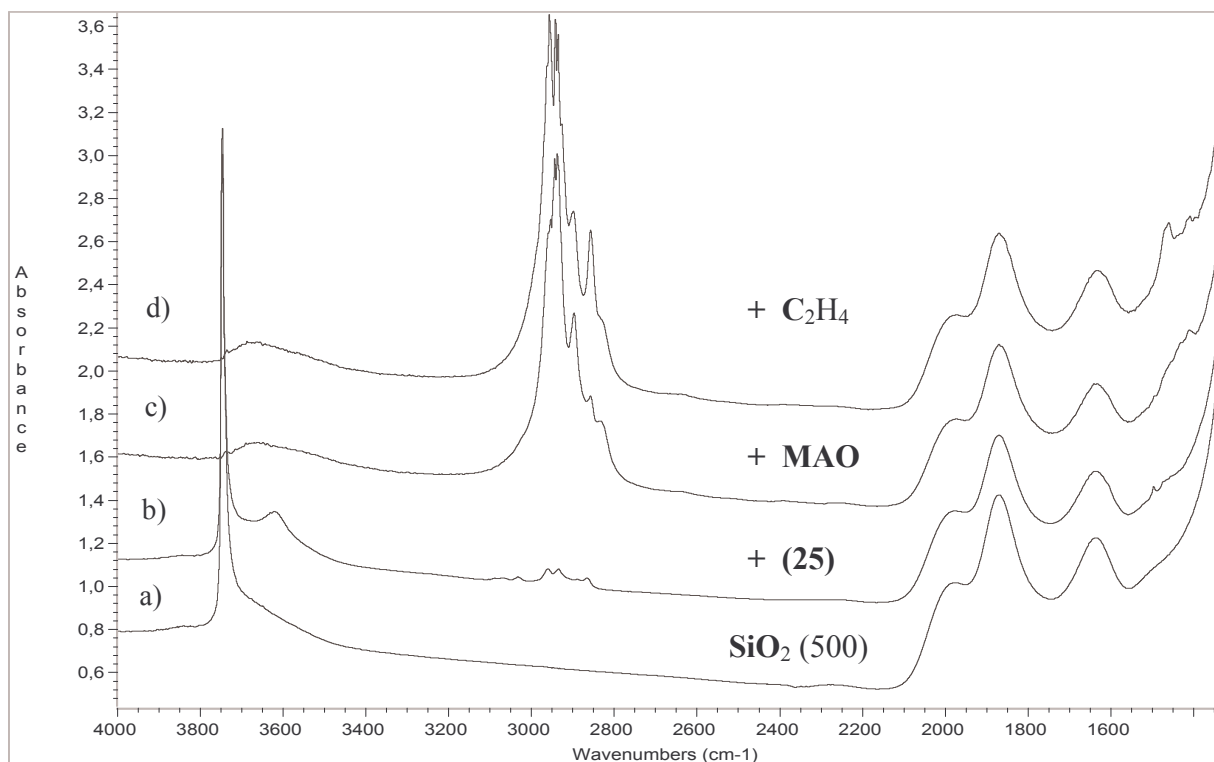


Figura 2.34: Estudio FT-IR del complejo soportado (25). a) SiO₂ tratada a vacío a 500°C durante 16 horas. b) Tras adicionar el metalloceno. c) Tras la adición del MAO. d) Una vez introducido el etileno.

En los espectros obtenidos se observan las siguientes características:

- a) La banda a 3747 cm^{-1} corresponde a los grupos silanoles aislados, y aparece junto a un hombro ancho a 3670 cm^{-1} que corresponde a grupos silanoles geminales. Las bandas que aparecen entre 1866 y 1640 cm^{-1} corresponden a bandas de combinación y sobretonos de los enlaces Si-O.²¹
- b) Después del contacto de la sílice con una disolución del catalizador, y tras eliminar el disolvente se observan bandas entre 2900 y entre 1400 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración (stretching y bending) de los ligandos ciclopentadienilo.²² Se produce una perturbación de los grupos hidroxilos aislados, al existir una interacción con el sistema de electrones π de los anillos ciclopentadienilo, traduciéndose en el espectro por la aparición de una banda ancha, alrededor de 3600 cm^{-1} . Como se puede observar en la figura 2.35, se

²¹ Morrow, B.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 57, 161.

²² Zhraviev, L.T.; *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1993**, 74, 71

sugiere un anclaje Si-O-CH₂ para el derivado circonoceno, a través de un grupo siloxano.

- c) La banda atribuida a los grupos silanoles aislados desaparece tras la adición de MAO debido a la reacción de algunos grupos metilos básicos del MAO y los grupos hidroxilos ácidos. Al mismo tiempo, aparecen nuevas bandas en la región de $\nu(\text{CH})$: una banda ancha a 2940 cm⁻¹ y tres bandas estrechas a 2898, 2856 y 2838 cm⁻¹, que se asignan al modo de vibración de stretching del enlace C-H de los grupos metilo del MAO. Como se observa en la figura 2.35, tras la adición de MAO se sugiere la formación de una especie alquilcatiónica, especie activa de cara a la polimerización de etileno.²³
- d) La actividad de cara a la polimerización de etileno es confirmada por la aparición de bandas intensas a 2970, 2850 y 1380 cm⁻¹ que corresponden, respectivamente, a las $\nu(\text{C-H})$ y $\delta(\text{C-H})$ del polietileno.

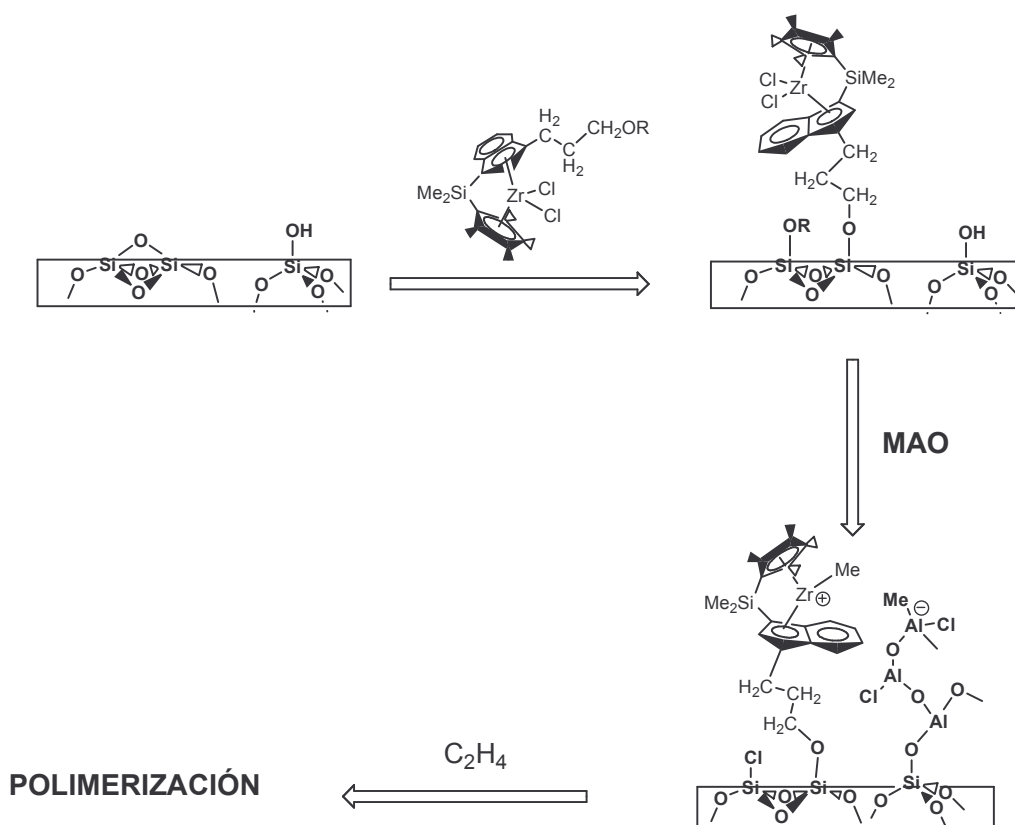


Figura 2.35: Propuesta para el anclaje de catalizador a través de los puentes siloxanos y su posterior activación con MAO

²³ Kim, Y.; Han, Y.; Lee, M. H.; Yoon, S.W.; Choi, K.H.; Song, B.G.; Do, Y.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 573.

En la figura 2.36 se muestra la región del espectro IR para los grupos SiOSi antes y después de la adición del complejo (25).

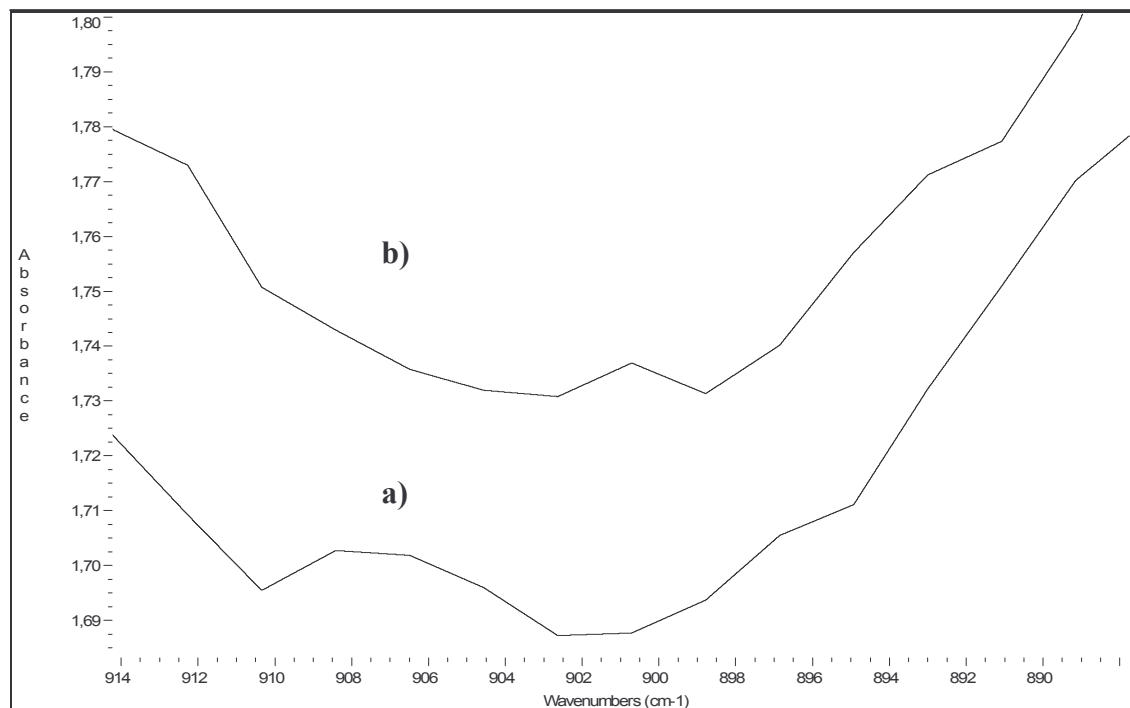


Figure 2.36. (a) Espectro FT-IR de la sílice en la región de los puentes siloxanos. (b) Después de la reacción con (25).

Las bandas anchas a 908 cm^{-1} y 897 cm^{-1} , que son asignadas a los grupos siloxanos, desaparecen tras el anclaje del catalizador. La desaparición de las citadas bandas demuestra que existe reacción de anclaje entre el catalizador y los puentes siloxanos de la sílice modificada físicamente.

En función de estos resultados, se puede proponer que los complejos podrían anclarse, como se ha descrito en la revisión bibliográfica, por reacción con los grupos siloxano de la superficie de la sílice, aunque tampoco hay que descartar su fijación por reacción con los grupos silanoles.

Para obtener los catalizadores soportados, se prepara una disolución en tolueno del complejo, para obtener una concentración teórica de 1% Zr/SiO₂, y se adiciona a la sílice parcialmente deshidroxilada. Los análisis de Zr realizados para los distintas muestras para conocer la cantidad de Zr anclada en la superficie de la sílice quedan recogidos en la tabla 2.37.

Tabla 2.37

Complejo soportado		%Zr
[Zr(Ind) ₂ Cl ₂]	Complejo referencia 1	0.60
[Zr{Me ₂ Si(Ind) ₂ }Cl ₂]	Complejo referencia 2	0.84
[Zr{Me ₂ Si(η ⁵ -C ₉ H ₆)(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂]	Complejo referencia 3	0.76
[Zr(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu	(21)	0.81
[Zr(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	(22)	0.67
[Zr(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	(23)	0.72
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	(24)	0.85
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅))(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu	(25)	0.82
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅))(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	(26)	0.89
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅))(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	(28)	0.76

Estos datos reflejan que la cantidad de Zr anclada, en casi todos los casos, está cercana al 1%.

Para los diferentes catalizadores soportados se han efectuado los ensayos de polimerización. En las siguientes tablas se indican los datos de actividad obtenidos, utilizando una relación de Zr/Al de 1/100, una temperatura de 70°C, 1.5 bar de etileno y 30 minutos de reacción.

En la tabla 2.38 se observa como los complejos (21) y (22), que poseen dos cadenas sustituyentes con grupos especiales, se presentan menos activos que su complejo de referencia 1 que no posee sustituyentes, mientras que el complejo (23) posee una actividad muy similar.

Tabla 2.38

Complejo soportado	Actividad KgPE/molZrxh
[Zr{(Ind) ₂ }Cl ₂] Complejo referencia 1	96
[Zr(3-R-(η^5 -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu (21)	32
[Zr(3-R-(η^5 -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅ (22)	15
[Zr(3-R-(η^5 -C ₉ H ₆)) ₂ Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃ (23)	85

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70 °C, 30 min, 3.3x10⁻⁵ moles Zr.

El complejo ansa bis-indenilo de circonio (24), que posee una cadena sustituyente en las posiciones 3 de los anillos indenilo, se presenta menos activo que su complejo de referencia con la misma estructura molecular pero sin sustituyentes (tabla 2.39).

Tabla 2.39

Complejo soportado	Actividad KgPE/molZrxh
[Zr{Me ₂ Si(Ind) ₂ }Cl ₂] Complejo referencia 2	104
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η^5 -C ₉ H ₅)) ₂ }Cl ₂] (24) R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	19

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70 °C, 30 min, 3.3x10⁻⁵ moles Zr.

En la tabla 2.40 se observa como los complejos circonoceno *ansa*-indeniciclopentadienilo (25) y (28), con sólo una cadena sustituyente y que poseen un grupo especial de anclaje del tipo OSiR₃, poseen una actividad superior a la del complejo análogo sin sustituyentes (complejo de referencia 3), mientras que el complejo (26) se presenta menos activo.

Tabla 2.40

Complejo soportado		Actividad KgPE/molZrxh
[Zr{Me ₂ Si(η ⁵ -C ₉ H ₆)(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂]	Complejo referencia 3	97
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅))(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ ^t Bu	(25)	199
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅))(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	(26)	35
[Zr{Me ₂ Si(3-R-(η ⁵ -C ₉ H ₅))(η ⁵ -C ₅ Me ₄)}Cl ₂] R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	(28)	122

Condiciones: 1.5 bar etileno, 70 °C, 30 min, 3.3x10⁻⁵ moles Zr.

Resumiendo, se ha sintetizado una serie de complejos de estructuras distintas poseyendo, todos ellos, sustituyentes con grupos especiales de anclaje. Algunos de estos superan en actividad a su respectivo complejo de referencia que posee la misma estructura, pero sin sustituyentes. Esto podría permitir proponer que, al menos en estos casos, se consiguen especies químicas fijadas a la superficie, con mayor actividad que las conseguidas por fijación de complejos “convencionales”. Una posible explicación de esta diferencia puede ser debida al hecho de que un complejo unido a través del átomo de circonio a la superficie, mediante una unión Zr-O-Si, da lugar a una especie química difícil de activar, por la estabilidad de dicho enlace. Por el contrario, las especies químicas unidas a través de los ligandos, indenilo en este caso, presentan estructuras similares a las de sus análogos en disolución, por lo que podrían ser más activas que las anteriores.

Los datos de actividad quedan reflejados en el siguiente diagrama de barras (figura 2.37).

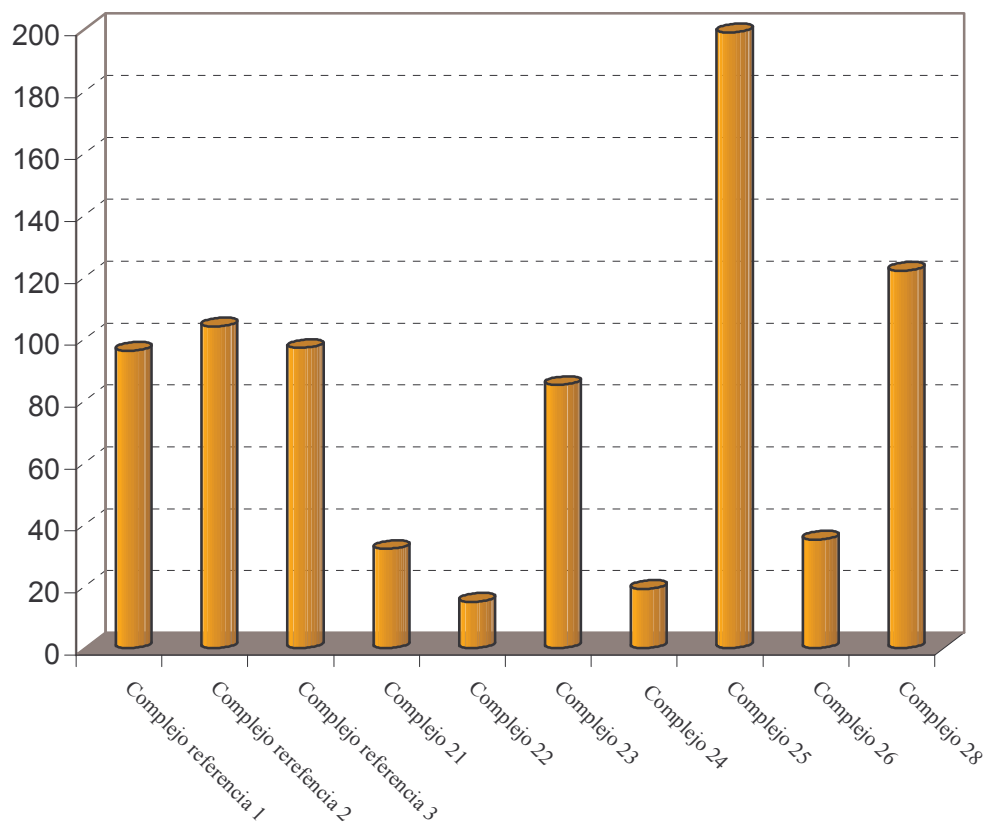


Figura 2.37: Diagrama de barras para la actividad presentada por los complejos (21-26) y (28) en fase heterogénea

En cuanto a la comparación de la actividad que presentan los catalizadores (21-26) y (28) en fase heterogénea con respecto a la fase homogénea utilizando una relación Zr/Al de 1/100 queda recogida en el siguiente diagrama de barras (figura 2.38).

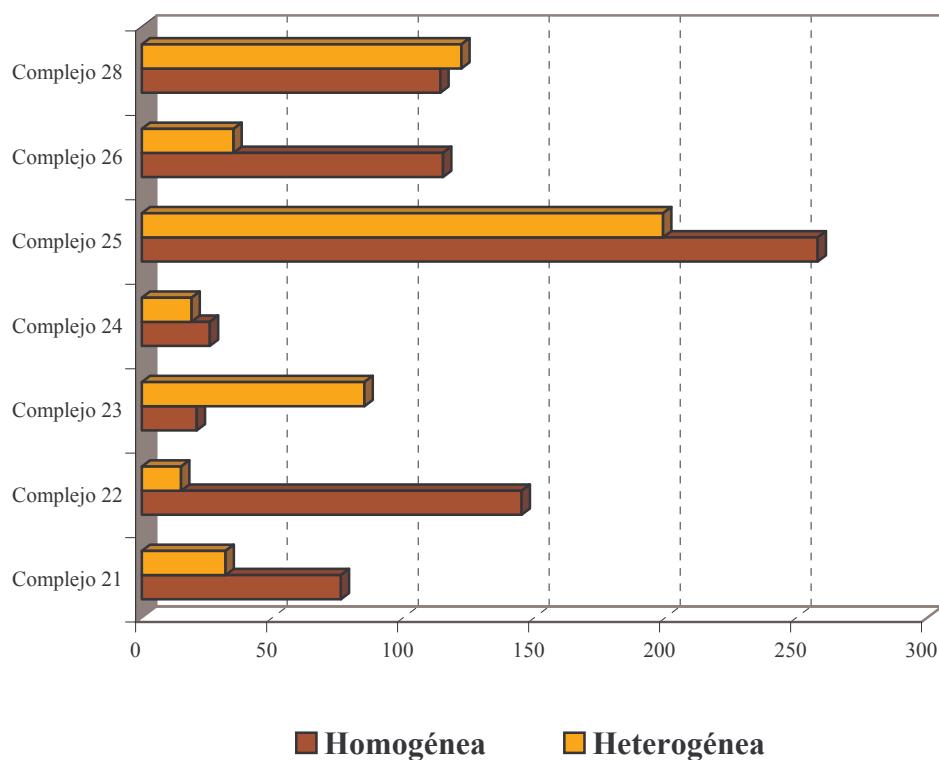


Figura 2.38: Diagrama de barras para la comparación en la actividad presentada por los catalizadores (21-26) y (28) en fase heterogénea y homogénea utilizando una relación Zr/Al de 1/100.

Esta comparación de actividades estaría en línea del comportamiento general observado por el que los catalizadores heterogeneizados son menos activos que los homogéneos. En cualquier caso, los complejos (23), (25) y (28) conservan o superan gran parte de su actividad tras ser fijados, lo que estaría de acuerdo con la propuesta de obtención de especies más activas cuando se usan determinados grupos especiales de fijación, contenidos en los ligandos indenilo.

RESUMEN DE RESULTADOS

- ✓ Se han sintetizado y caracterizado tres derivados indeno, un derivado ansa-bis-indeno y cinco derivados ansa-indenilciclopentadieno, sustituidos por cadenas alquílicas con grupos especiales de anclaje. Se ha realizado su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas.
- ✓ Se ha llevado a cabo la síntesis de diez complejos organometálicos a partir de los ligandos previamente descritos, así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas, difracción de Rayos X de monocristal, y mediante análisis elemental.
- ✓ Se ha realizado un estudio de reactividad de los complejos (25) y (29), obteniendo en el caso del compuesto (25), el dimetilo (complejo 30) y en el caso del complejo (29), el monometilo (complejo 31).
- ✓ Se han llevado a cabo ensayos de polimerización de los complejos (21-29) en fase homogénea utilizando una relación Zr/Al de 1/100 y 1/500, comparándose con la actividad que presentan complejos descritos previamente que no presentan grupos sustituyentes. En muchos casos las actividades que presentan estos nuevos complejos superan las actividades que poseen los complejos sin sustituyentes.
- ✓ Se ha llevado a cabo la polimerización en fase heterogénea de los complejos (21-26) y (28): para los complejos 21, 22 y 24, la posesión de dos cadenas sustituyentes con grupos especiales de anclaje provoca una disminución en la actividad, mientras que el complejo 23, con dos cadenas sustituyentes, posee una actividad similar a la de su complejo de referencia; los complejos 25 y 28, con una sola cadena sustituyente y con grupos de anclaje OSiR_3 , presentan una actividad superior a la que presenta el catalizador análogo sin sustituyentes, $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$, mientras que el complejo 26, con solo una cadena y que posee un grupo bencilo como grupo especial de anclaje, posee una actividad menor.

Procedimiento Experimental

A. PREPARACIÓN DE LOS DERIVADOS (13-20)

1. Preparación de (3-R-C₉H₇) R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (13)

El compuesto (13) ha sido cedido para su utilización por Repsol-YPF. Su síntesis es similar a la descrita para el compuesto (15).

2. Preparación de (3-R-C₉H₇) R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (14)

El compuesto (14) ha sido cedido para su utilización por Repsol-YPF. Su síntesis es similar a la descrita para el compuesto (15).

3. Preparación de (3-R-C₉H₇) R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (15)

Se adiciona (Me₃Si)₂NH (4.75 g, 29.55 mmol) sobre BrCH₂CH₂CH₂OH (10.70 g, 59.09 mmol), en ausencia de disolvente y a -78°C, dejándose en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas para dar lugar a un líquido incoloro correspondiente a Me₃SiOCH₂CH₂CH₂Br (7.10 g, 95%).

A una disolución de (C₉H₈) (5 g, 43.04 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (32.28 ml, 51.64 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante 15 horas. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml) obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[Li(C₉H₇)]”.

Posteriormente, a una disolución de “[Li(C₉H₇)]” (5.25 g, 43.04 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C, Me₃SiOCH₂CH₂CH₂Br (9.04 g, 43.04 mmol) dejándose en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite amarillo, que se purifica mediante ‘destilación flash’ y que se caracteriza como (15) (8.47 g, 80%).

4. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (16)

A una disolución de “[Li(C₉H₇)]” (5 g, 40.96 mmol), preparado como se ha descrito anteriormente para el derivado (15), en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a –78°C, SiMe₂Cl₂ (2.64 g, 20.48 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color amarillo correspondiente a $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (5.50 g, 93%).

Posteriormente, a una disolución de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$ (5.50 g, 19.07 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a –78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (28.57 ml, 45.71 mmol) dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[Li₂{Me₂Si(C₉H₆)₂}]”.

A una disolución de “[Li₂{Me₂Si(C₉H₆)₂}]” (5.73 g, 19.07 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a –78°C, BrCH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (8.37 g, 38.14 mmol) dejándose la mezcla en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite amarillo, que se purifica mediante destilación flash y que se caracteriza como (16) (6.28 g, 60 %).

5. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$

$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (17)

A una disolución de (3-R-C₉H₇) $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (5 g, 16.98 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a –78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (12.74 ml, 20.38 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml) obteniéndose un sólido amarillo aceitoso correspondiente a “[Li(3-R-(C₉H₆))]” $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$.

Posteriormente, a una disolución de “[Li(3-R-C₉H₆))]” $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (5.10 g, 17.32 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a –78°C,

[Me₂Si(C₅HMe₄)Cl] (3.69 g, 17.32 mmol) dejándose en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite amarillo que se caracteriza como (17) (4.60 g, 60%).

6. Preparación de [Me₂Si(3-R-C₉H₆)(C₅HMe₄)]

R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (18)

A una disolución de (3-R-C₉H₇) R= CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (5 g, 20.30 mmol) en Et₂O (150ml) se añade, gota a gota y a -78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (15.23 ml, 24.36 mmol) dejándose en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml) obteniéndose un sólido rojizo aceitoso correspondiente a “[Li(3-R-C₉H₆)]” R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅.

Posteriormente, a una disolución de “[Li(3-R-C₉H₆)]” R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (5.49 g, 20.30 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C, [Me₂Si(C₅HMe₄)Cl] (4.33 g, 20.30 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color rojo que se caracteriza como (18) (5.39 g, 60%).

7. Preparación de [Me₂Si(3-R-C₉H₆)(C₅HMe₄)] R = CH₂CH=CH₂ (19)

A una disolución de (3-R-C₉H₇) R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (5 g, 20.30 mmol) en Et₂O (150ml) se añade, gota a gota y a -78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (38.06 ml, 60.90 mmol) dejándose en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido aceitoso rojo que corresponde a “[Li(3-R-C₉H₆)]” R = CH₂CH=CH₂.

Posteriormente, a una disolución de “[Li(3-R-C₉H₆)]” R = CH₂CH=CH₂ (3.21 g, 20.30 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C, Me₂Si(C₅HMe₄)Cl (4.26

g, 20.30 mmol), dejando la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite que se caracteriza como (19) (3.98 g, 60%).

8. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$

$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (20)

A una disolución de $(3\text{-R-C}_9\text{H}_7)$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (5 g, 43.04 mmol) en Et_2O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (32.28 ml, 51.64 mmol) dejándose en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo aceitoso correspondiente a $[\text{Li}(3\text{-R-(C}_9\text{H}_6))]$.

Posteriormente, a una disolución de $[\text{Li}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (5.25 g, 20.80 mmol) en Et_2O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{Cl}]$ (4.43 g, 20.8 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color amarillo que se caracteriza como (20) (6.19 g, 70%).

B. PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (21-31)

1. Preparación de $[\text{Zr}(1\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{Cl}_2]$

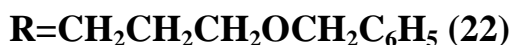
$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (21)

A una disolución de $(3\text{-R-C}_9\text{H}_7)$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (5 g, 16.98 mmol) en Et_2O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (12.74 ml, 20.38 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50

ml), obteniéndose un sólido amarillo aceitoso correspondiente a “[Li(3-R-(C₉H₆))]” R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu .

Se añade tolueno (150 ml) a una mezcla sólida de ZrCl₄ (0.99 g, 4.25 mmol) y “[Li(3-R-C₉H₆))]” R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (2.50 g, 8.49 mmol), dando lugar a una suspensión de color amarillo que se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se separa la disolución del producto deseado del LiCl formado mediante filtración. El disolvente se elimina por evaporación a vacío, obteniéndose un sólido aceitoso de color amarillo que se caracteriza como (21) (1.66 g, 53%).

2. Preparación de [Zr(1-R-(η⁵-C₉H₆))₂Cl₂]



La síntesis del compuesto (22) se llevó cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (21), utilizando como reactivos ZrCl₄ (1.16 g, 4.96 mmol) y “[Li(3-R-C₉H₆))]” R=CH₂CH₂CH₂OCH₂C₆H₅ (2.50 g, 9.91 mmol). Se obtiene un sólido aceitoso de color naranja que se caracteriza como (22) (2.33 g, 68%).

3. Preparación de [Zr(3-R-(η⁵-C₉H₆))₂Cl₂]



La síntesis del compuesto (23) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (21), utilizando como reactivos ZrCl₄ (1.15 g, 4.95 mmol) y “[Li(3-R-C₉H₆))]” R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (2.50 g, 9.90 mmol). Se obtiene un sólido aceitoso de color amarillo que se caracteriza como (23) (1.87 g, 58%).

4. Preparación de [Zr{Me₂Si(3-R-(η⁵-C₉H₅))₂}Cl₂]



A una disolución de [Me₂Si(3-R-C₉H₆)₂] R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₃ (3.00 g, 5.47 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a -78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (8.20 ml, 13.13 mmol), dejando la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente

durante 4 horas. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[Li₂{Me₂Si(3-R-C₉H₅)₂}]”.

Se añade tolueno (150 ml) a una mezcla sólida de ZrCl₄(THF)₂ (2.06 g, 5.47 mmol) y “[Li₂{Me₂Si(3-R-C₉H₅)₂}]” (3.09 g, 5.47 mmol), la suspensión naranja resultante se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. La disolución del producto deseado se separa del LiCl formado mediante filtración. El filtrado se concentra (10 ml), se añade 10 ml de hexano y se enfría a –30°C, obteniéndose un sólido naranja que se caracteriza como (24) (1.16 g, 30%).

5. Preparación de [Zr{Me₂Si(3-R-(η^5 -C₉H₅))(η^5 -C₅Me₄)}Cl₂]



A una disolución de [Me₂Si(3-R-C₉H₅)(C₅HMe₄)] R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (2.50 g, 5.36 mmol) en Et₂O (150 ml) se añade, gota a gota y a –78°C, ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (8.00 ml, 12.85 mmol) dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[Li₂{Me₂Si(3-R-C₉H₅)(C₅Me₄)}]” R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu.

Posteriormente, se añade tolueno (150 ml) a una mezcla sólida de [ZrCl₄(THF)₂] (2.02 g, 5.36 mmol) y “[Li₂{Me₂Si(3-R-C₉H₅)(C₅Me₄)}]” R=CH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu (2.56 g, 5.36 mmol), la disolución amarilla resultante se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. La disolución del producto deseado se separa del LiCl formado mediante filtración. El filtrado se concentra (10 ml) y se enfría a –30°C, obteniéndose un sólido de color amarillo que se caracteriza como (25) (1.00 g, 30%).

6. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)(}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{)}\}\text{Cl}_2]$



La síntesis del compuesto (26) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (25), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (2.50 g, 5.65 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (8.47 ml, 13.55 mmol) y $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (2.13 g, 5.65 mmol). Se obtiene un sólido de color amarillo que se caracteriza como (26) (0.86 g, 26%).

7. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)(}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{)}\}\text{Cl}_2]$



La síntesis del compuesto (27) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (25), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$ $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (2.50 g, 7.47 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (11.21 ml, 17.93 mmol) y $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (2.82 g, 7.47 mmol). Se obtiene un sólido de color amarillo que se caracteriza como (27) (0.85 g, 23%).

8. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)(}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{)}\}\text{Cl}_2]$



La síntesis del compuesto (28) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (25), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (2.50 g, 6.53 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (9.80 ml, 15.68 mmol) y $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (2.46 g, 6.53 mmol). Se obtiene un sólido de color amarillo que se caracteriza como (28) (0.76 g, 20%)

9. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\overline{3-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29)

La síntesis del compuesto (29) se realiza de idéntica manera a la descrita para el compuesto (25), utilizando como reactivos $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (2.50 g, 6.53 mmol), $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (16.32 ml, 26.12 mmol) y $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (2.46 g, 6.53 mmol). Se obtiene un sólido de color amarillo que se caracteriza como (29) (0.90 g, 29%).

10. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}(\text{CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (30)

A una disolución de (25) (0.30 g, 0.48 mmol) en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , MeMgBr (3M en THF) (0.38 ml, 1.15 mmol) dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto del residuo formado mediante la adición de hexano (25 ml) y su posterior filtrado. El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida dando lugar a un sólido de color amarillo que se caracteriza como (30) (0.24 g, 87%).

11. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\overline{3-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5))(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{CH}_3]$ (31)

A una disolución de (29) (0.30 g, 0.63 mmol) en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , MeMgBr (3M en THF) (0.42 ml, 1.20 mmol) dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto del residuo formado mediante la adición de hexano (25 ml) y su posterior filtrado. El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida dando lugar a un sólido amarillo que se caracteriza como (31) (0.24 g, 83%).

C. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LOS ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

1. Fase homogénea

Los ensayos de polimerización se realizaron en un reactor de vidrio de 150 ml de capacidad equipado con un agitador de paletas, con transmisión magnética, y termostatzado a 70°C con ayuda de un baño de aceite de vaselina.

Se introducen en el reactor 3.3×10^{-5} moles del complejo, disuelto en 20 ml de tolueno, y se añade, sobre éste, el cocatalizador en una relación Zr/Al de acuerdo al estudio a realizar, dejándose la mezcla en agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se introducen en el reactor, en el siguiente orden, tolueno destilado fresco (80 ml) y TIBA (2 ml) como scavenger. El nitrógeno se elimina y se introduce un flujo continuo de etileno (1.5 bar), dejándose en agitación durante 30 minutos. Se elimina la presión de etileno y el exceso de cocatalizador se destruye por adición de una mezcla de metanol-HCl (90:10). El polímero obtenido se aísla por filtración en placa de vidrio fritado, se lava con metanol y se seca a vacío, a temperatura ambiente, durante 24 horas.

2. Fase heterogénea

2.1. Preparación de la Sílice

La sílice utilizada fue sílice Grace Davison XPO 2407, la cual presenta una superficie de 200 m²/g según los datos del proveedor. Esta sílice fue deshidroxilada, mediante vacío (10^{-2} mmHg) y calentamiento con un horno a 500 °C, durante 16 horas, enfriada y guardada bajo atmósfera inerte.

2.2. Preparación del catalizador soportado

Los catalizadores soportados fueron preparados bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas de Schlenk y caja seca. Se prepara una disolución del complejo, para obtener una

concentración teórica de 1% Zr/SiO₂, en tolueno (30 ml) y se adiciona a la sílice parcialmente deshidroxilada (1g). La mezcla se agita a 60°C durante 16 horas. Las mezclas fueron filtradas en placas de vidrio fritado bajo atmósfera inerte y se lavaron 10 veces con 20 ml de tolueno. Los sólidos resultantes fueron secados bajo vacío a temperatura ambiente durante 16 horas.

2.3. Reacción de polimerización

Se introduce en el reactor la cantidad adecuada del catalizador soportado, para conseguir, aproximadamente, 3.3×10^{-5} moles de Zr (aprox. 300 mg), y se añade, sobre éste, 150 ml de tolueno, el cocatalizador en una relación Zr/Al 1/100, dejándose la mezcla en agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se introducen en el reactor, en el siguiente orden, tolueno destilado fresco (80 ml) y TIBA (2 ml) como scavenger. El nitrógeno se elimina y se introduce un flujo continuo de etileno (1.5 bar), dejándose en agitación durante 30 minutos a 70°C. Se elimina la presión de etileno y el exceso de cocatalizador se destruye por adición de una mezcla de metanol-HCl (90:10). El polímero obtenido se aísla por filtración en placa de vidrio fritado, se lava con metanol y se seca a vacío, a temperatura ambiente, durante 24 horas.

D. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA REALIZACIÓN DEL ESTUDIO FT-IR DEL COMPLEJO (25) SOPORTADO

Los espectros de infrarrojo fueron realizados en un espectrofotómetro Nicolet Magna 550-FT con estación de datos computerizada, usando una celda de infrarrojo equipada con ventanas de CaF_2 y un septum para la adición de los reactivos; esta disposición permitió estudios *in situ* (Figura 2.39). Para la adquisición de los espectros, fueron acumulados un total de 32 registros (resolución 2 cm^{-1}). Se llevan a cabo varios ensayos para asegurar la reproducibilidad.



Figura 2.39: Célula especialmente diseñada para la realización del estudio FT-IR del complejo (25)

Las muestras consistían en unas pastillas de unos 20 mg de sílice prensadas a 10 atmósferas de presión durante 20 segundos colocadas en un porta-discos de 1 cm de diámetro. Las muestras fueron deshidroxiladas a 500°C durante 16 horas. El anclado del complejo metalloceno se realizó usando una disolución 10^{-2} M en tolueno para obtener aproximadamente un 1% Zr/SiO_2 . Las muestras fueron calentadas a 60°C durante 1 hora, lavadas con tolueno y secadas en vacío hasta que no se observó ningún otro cambio (se observó la sublimación del exceso de complejo). El MAO se adicionó como una disolución al 10 % en tolueno y la cantidad añadida se calculó para obtener una relación Al/Zr aproximada 1:150. Tras la evaporación del disolvente, la muestra fue expuesta a una atmósfera de etileno durante 10 minutos. Pasado este tiempo se eliminó el exceso de olefina.

Bibliografía

1. Welborn, H. C.; *U.S. Patent 4,808,561*, 1989; *Chem. Abstr.* **1987**, 106, 157033.
2. Takahashi, T.; *U.S. Patent 5,026,797*, 1991; *Chem. Abstr.* **1989**, 11, 58539.
3. Goretzki, R.; Fink, G.; Tesche, B.; Steinmetx, B.; Rieger, R.; Uzick, W.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, 37, 677.
4. Collins, S.; Kelly, W.M.; Holden, D.A.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 1780.
5. Dufrene, N.G.; Blitz, J.P.; Meverden, C.C.; *Microchem. J.*; **1997**, 55, 192.
6. a) Morrow, B.A.; Devi, A.; *Trans. Faraday. Soc.* **1972**, 68, 403. b) Dubois, L.H.; Zegarski, B.R. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1191.
7. Fink, M.J.; Haller, K.J.; West, R.; Michl, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 822.
8. Blümel, J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2112.
9. a) Muñoz-Escalona, A.; Mendez, L.; Peña, B.; Lafuente, P.; Sancho, J.; Michiels, W.; Hidalgo, G.; Martinez-Núñez, M^a. Fca.; *Annu. Tech. Conf-Soc. Plast. Eng.* **1999**, 57, 2242. b) Vega, W. M.; Lafuente Cañas, P.; Muñoz-Escalona Lafuente, A.; Hidalgo Llinas, G.; Royo, J.S.; Mendez Llatas, L.; *US Patent 5,824,620*, **1998**.
10. a) Lee, B. Y.; Oh, J. S.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 313. b) Lee, B. Y.; Oh, J. S.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 3194.
11. Brinen, J.L.; Specia, A.N.; Tormaschy, K.; Russell, K.A.; *U.S. Patent 5,665,665*, **1997**.
12. Soga, K.; kim, H.J. ; Shiono, t. ; *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3437.
13. a) Grimmer, N.W.; Coville, N.J.; De Koring, C.B.; Sith, J.M.; Cook, L.M.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 112. b) Erker, G.; Aulbach, M.; Knickmeier, M.; Wingbermhühle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590. c) Ma, H. ; Huan, J. ; Qian, Y. ; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 114.
14. Yoon, S. C.; Han, T. K.; Woo, B. W.; Song, H.; Woo, S. I.; Park, J. T.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 81.
15. Bravakis, A. M.; Bailey, L. E.; Pigeon, M.; Collins, S.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 1000.
16. a) Gauthier, W. J. ; Corrigan, J.F. ; Taylor, N. J. ; Collins, S. ; *Macromolecules*, **1995**, 28, 3771. b) Alt, H. G.; Jung, M. ; Miklius, W.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 111. c) Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 3074.
17. Muñoz-Escalona Lafuente, A.; Lafuente Cañas, P.; Sancho Royo, J.; Peña García B.; Martinez Núñez, M^a. F.; Martín Marcos, C.; *EP Patent 0953581*, **1999**.
18. Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.

19. Beagly, P.; Davies, P.; Adams, H.; White, C.; *Can. J. Chem.*; **2001**, 79, 731.
20. Hermann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1511.
21. Morrow, B.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 57, 161.
22. Zhuraviev, L.T.; *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1993**, 74, 71.
23. Kim, Y.; Han, Y.; Lee, M. H.; Yoon, S.W.; Choi, K.H.; Song, B.G.; Do, Y.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 573.

Capítulo 3

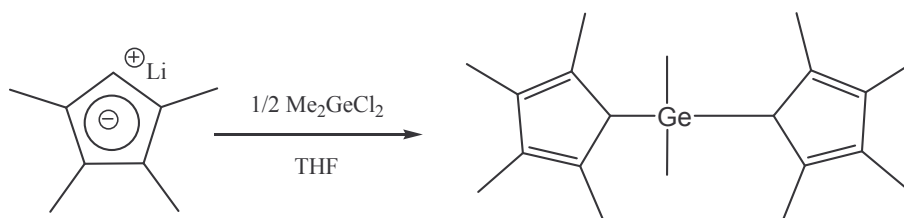
*Derivados ansa-bis-ciclopentadienilo
del grupo 4 con puentes de germanio*

Antecedentes Bibliográficos

A. COMPLEJOS ANSA METALOCENOS DEL GRUPO 4 CON DERIVADOS CICLOPENTADIENILOS SUSTITUIDOS

Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis de un gran número de catalizadores metalloceno del grupo 4 *ansa*-bis-ciclopentadienilo sustituidos, con puentes sililenos y metilenos.¹

En cuanto a complejos metalloceno con puente germileno, hasta la fecha existen muy pocos trabajos realizados. En 1991 *Schumann y col.*² llevaron a cabo la síntesis de un derivado metalocénico lantánido que posee como ligando precursor el $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)]$ (Ecuación 3.1).



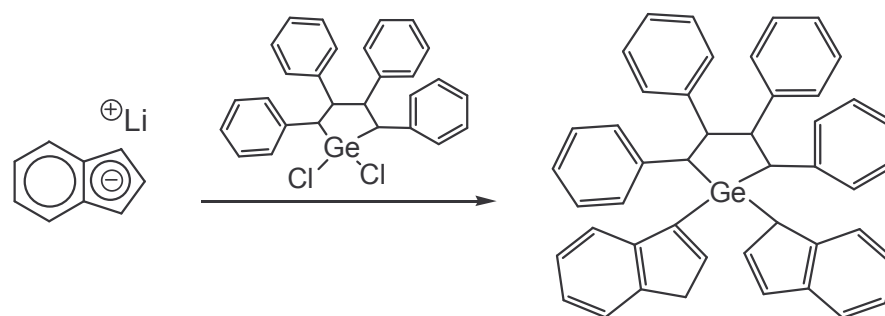
Ecuación 3.1

En 1994, *Rausch y Chien*³ obtuvieron el $[\text{((1,2,3,4-tetrafenil-1,3-butadien-1,4-diyl)germilen)bis(1-indeno)}]$, que posee un puente germanio análogo al GeMe_2 . (Ecuación 3.2).

¹ a) Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Orive, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; Villaseñor, E.; *Organometallics*, **2001**, 20, 71. b) Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; Villaseñor, E.; *Organometallics*, **2002**, 21, 2460. c) Antiñolo, A.; Fajardo, M.; Gómez-Ruiz, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 11. d) Antiñolo, A.; Fajardo, M.; Gómez-Ruiz, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; *Organometallics*, **2004**, 23, 4062. e) Antiñolo, A.; Fernández-Galán, R.; Otero, A.; Prashar, S.; Rivilla, I.; Rodríguez, A. M.; Maestro, M.A.; *Organometallics*, **2004**, 23, 5108.

² Schumann, H.; Esser, L.; Loebel, J.; Dietrich, A.; *Organometallics*, **1991**, 10, 2585.

³ Chen, Y.-C.; Rausch, D.; Chien, C.W.; *Organometallics*, **1994**, 13, 748.



Ecuación 3.2

En el año 2001, *Wang y col.*⁴, en paralelo al trabajo recogido en esta Memoria sobre este tipo de puente,⁵ obtuvieron los complejos que aparecen en la figura 3.1.

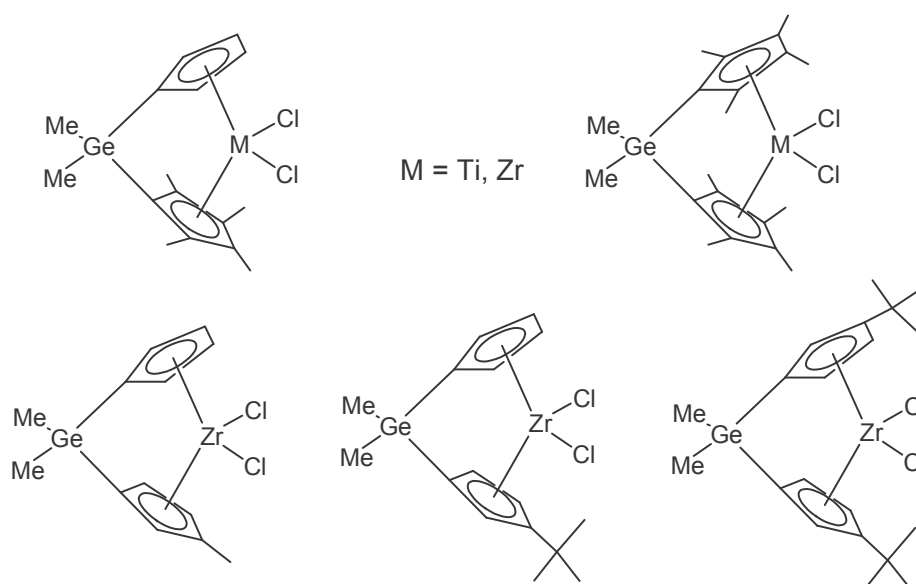
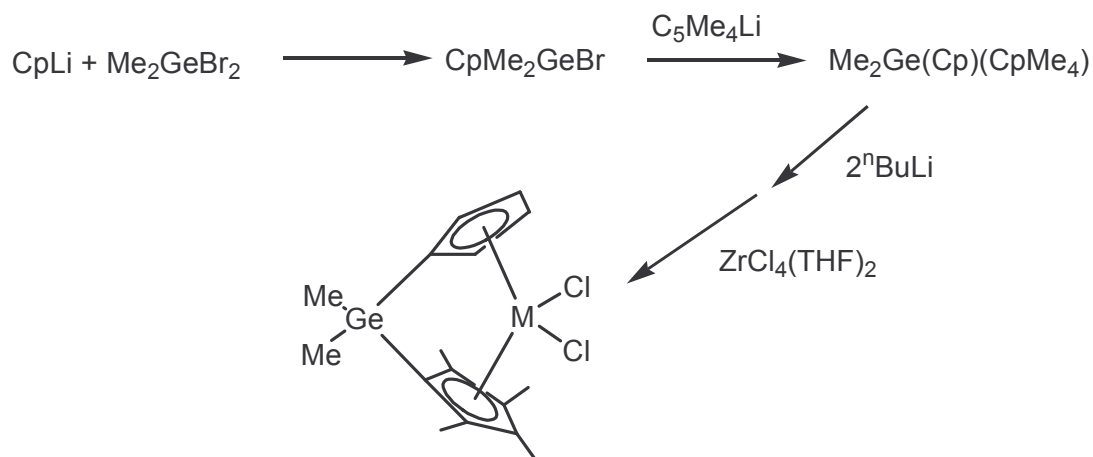


Figura 3.1: Complejos sintetizados por *Wang y col.*

La ruta de síntesis utilizada por Wang y col. difiere en algunos aspectos de la ruta utilizada en nuestro grupo de investigación (Ecuación 3.3).

⁴ a) Xu, S.; Dai, X. Wang, B.; Zhou, X. ; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 262. b) Tian, G.; Wang, B.; Dai, X.; Xu, S.; Zhou, X.; Sun, J.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 145.

⁵ Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; Villaseñor, E.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 129.



Ecuación 3.3

B. MECANISMOS DE ESTEREOCONTROL EN POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Los polímeros de 1-alquenos, diferentes del etileno, son estereorregulares si es regular la sucesión de la configuración del carbono terciario a lo largo de la cadena principal. Existirán distintos tipos de polímeros dependiendo de la estereoisomería de su estructura (figura 3.2).

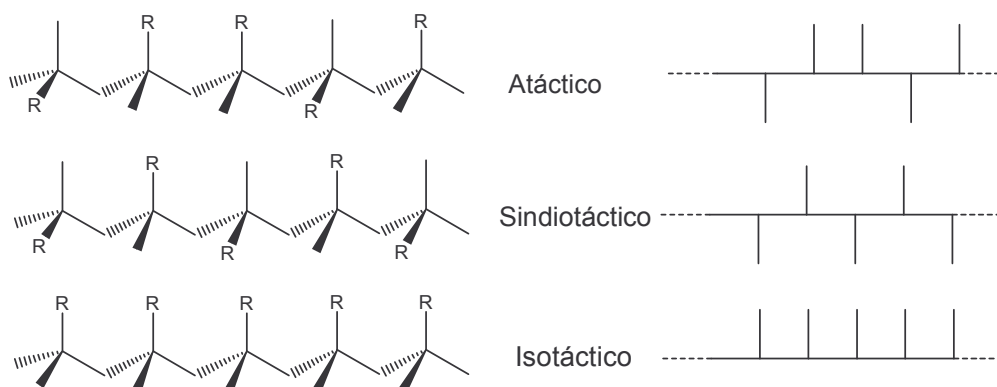


Figura 3.2: Estructuras más importantes para los polímeros de 1-alquenos

La explicación del mecanismo de estereocontrol en la polimerización de 1-alquenos requiere aclarar los conceptos de regio y estereoquímica en la inserción del monómero: la regioquímica en la inserción se refiere a que ésta puede ocurrir vía inserción 1,2 (o primaria) o bien vía inserción 2,1 (o secundaria), permitiendo el crecimiento de la cadena con un átomo de carbono primario o secundario enlazado al átomo metálico, respectivamente. La inserción primaria es dominante con los catalizadores heterogéneos tradicionales y con los catalizadores metallocenos de grupo 4. En cuanto a la estereoquímica en la inserción del monómero, se refiere a la inserción enantiomérica de la olefina dentro de la cadena polimérica. En la figura 3.3, se muestran los posibles modos de coordinación de la olefina proquiral en el centro metálico. Considerando la definición de polímeros iso- y sindiotácticos, los polímeros isotácticos serán generados por la múltiple inserción de moléculas de 1-alqueno con la misma enantioselectividad (o re o si), mientras que los polímeros sindiotácticos son generados por una inserción alternada del monómero re y si. La nomenclatura re y si se utiliza para referirse a las dos caras por las que se puede coordinar la olefina.

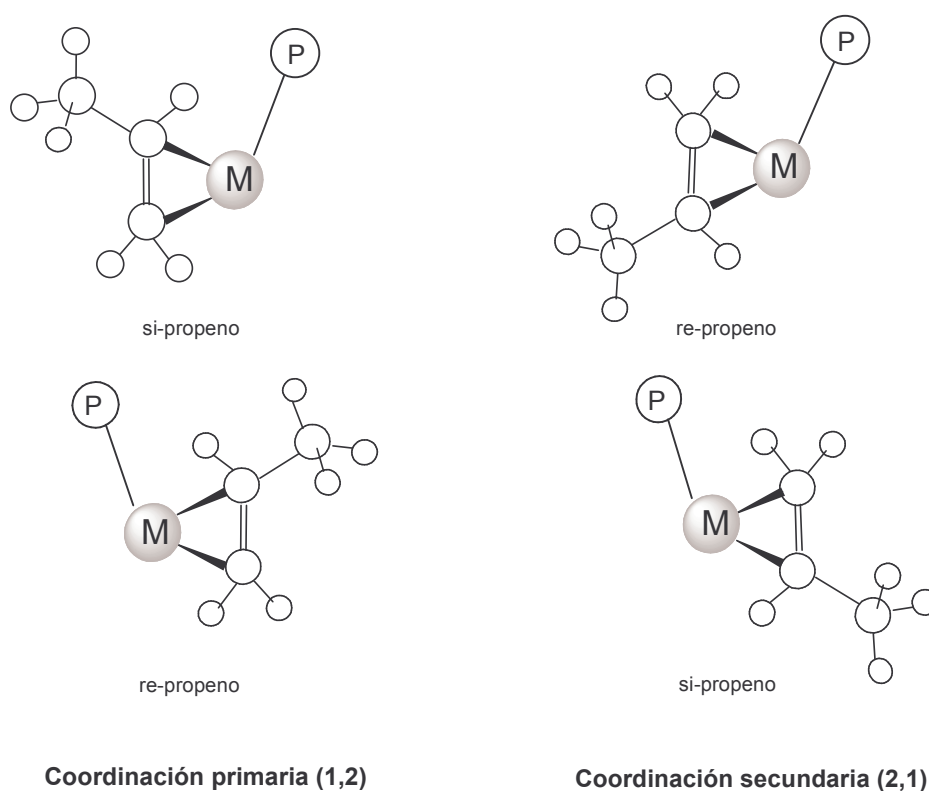


Figura 3.3: Posibles modos de coordinación

Los catalizadores clásicos Ziegler-Natta poseen un control muy limitado de la estereorregularidad del polímero. De acuerdo al mecanismo de polimerización más aceptado, los centros octaédricos de Ti en la superficie de la partícula del catalizador solamente poseen un sitio de coordinación vacío. Para que se produzca el crecimiento de la cadena, ésta tiene que migrar al sitio previamente ocupado por la olefina, conseguir la inserción y luego volver a su posición anterior. A este hecho se le denomina “Chain back-skip” o salto atrás de la cadena.

Con catalizadores Ziegler-Natta podrán obtenerse en exclusiva polímeros isotácticos o polímeros atácticos. Como sólo existe un sitio de coordinación el número de microestructuras del polímero es mucho más limitada. Mediante el modelo de “una cerradura, una llave” se explica la estereoselectividad y regioselectividad del sitio activo de los catalizadores de múltiples centros activos para dar lugar a distintas microestructuras de polipropileno (figura 3.4).

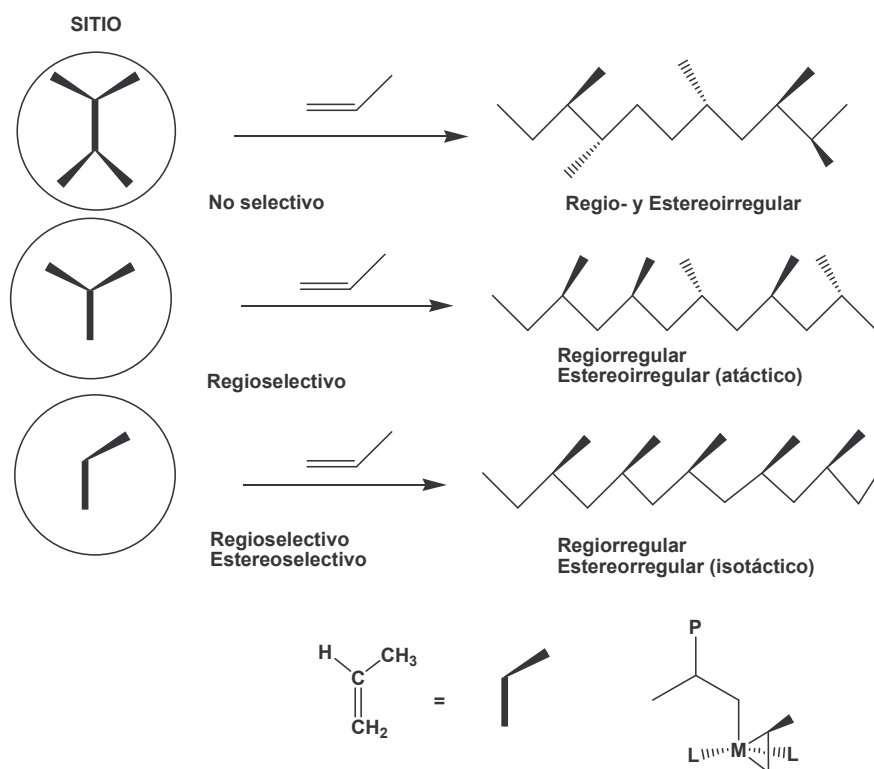


Figura 3.4: Posibles microestructuras del polipropileno con catalizadores de múltiples centros activos.

Si el sitio no es selectivo, el propileno puede insertarse de cuatro maneras diferentes, alcanzado una regio- y estereoirregularidad. Si el sitio es regioselectivo pero no estereoselectivo, el propileno puede insertarse de dos maneras solamente, dando lugar a polipropileno regiorregular pero atáctico. Si el sitio es tanto regioselectivo como estereoselectivo, el propileno puede insertarse sólo de una manera, dando lugar a polipropileno regiorregular e isotáctico.

En el caso de los catalizadores metalloceno cada especie activa posee un mínimo de dos sitios activos, las dos posiciones tetraédricas previamente ocupadas por dos ligandos de tipo dador X, sobre los cuales, el crecimiento de la cadena tiene lugar. La naturaleza de los sitios activos está influenciada por el metal y por la geometría de los ligandos Cp. Además, los diferentes modos de inserción primaria o secundaria (re o si) incrementa el número de posibles sitios activos.

La primera etapa en la polimerización con catalizadores metallocenos es la coordinación de la olefina al centro metálico. Esta coordinación se presenta con el eje de la olefina contenido en el plano que biseca al metalloceno (figura 3.5).

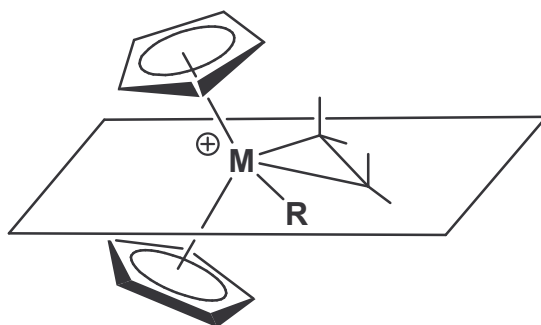


Figura 3.5: Coordinación de la olefina al centro metálico

Cuando se trata de olefinas proquirales, como el propileno, se presentan cuatro posibles alternativas de coordinación (figura 3.6). Las alternativas A a D presentan diferentes energías, de tal forma que la especie favorecida es la de mínima energía. Para conseguir una estereoespecificidad, la diferencia de energía entre la especie favorecida y el resto, debe ser suficientemente elevada.

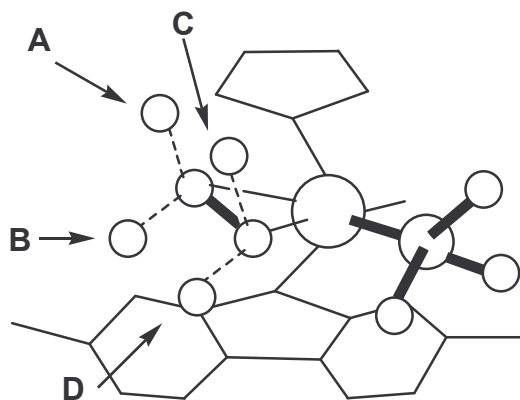
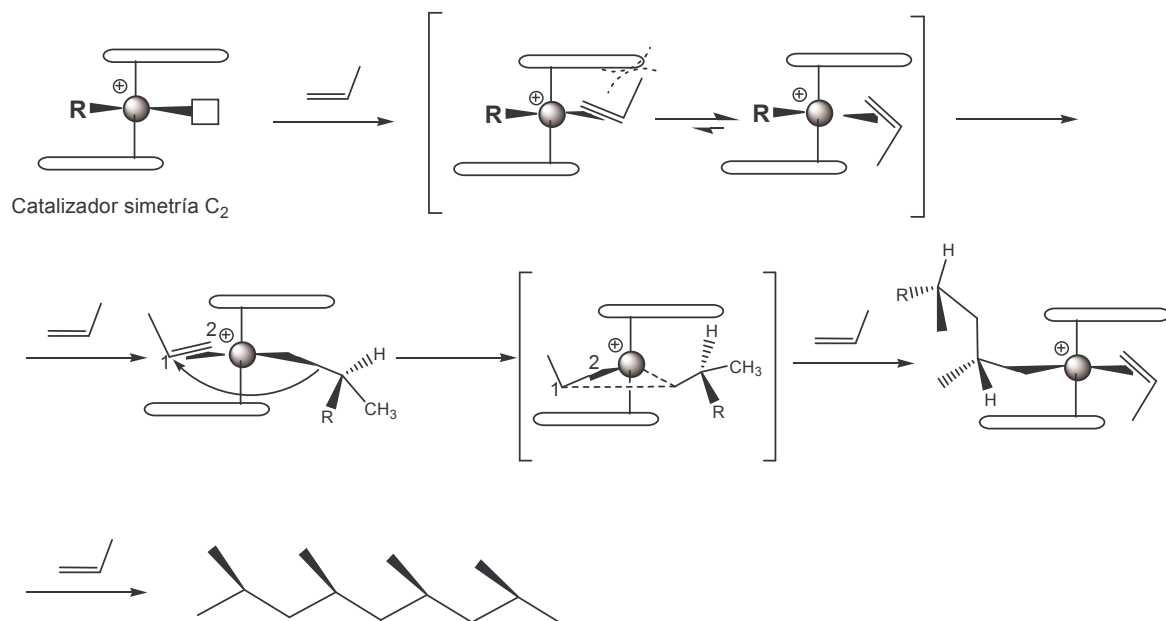


Figura 3.6: Posibles alternativas de coordinación de la olefina proquiral

El crecimiento de la cadena polimérica con catalizadores metalloceno puede ser explicada mediante el modelo “dos cerraduras, una llave”. Como ejemplo en la figura 3.7 se explica, esquemáticamente, el crecimiento de la cadena polimérica para dar lugar a polipropileno isotáctico y sindiotáctico con catalizadores metalloceno pertenecientes a los grupos puntuales C_2 y C_s , respectivamente.

Polipropileno isotáctico



Polipropileno sindiotáctico

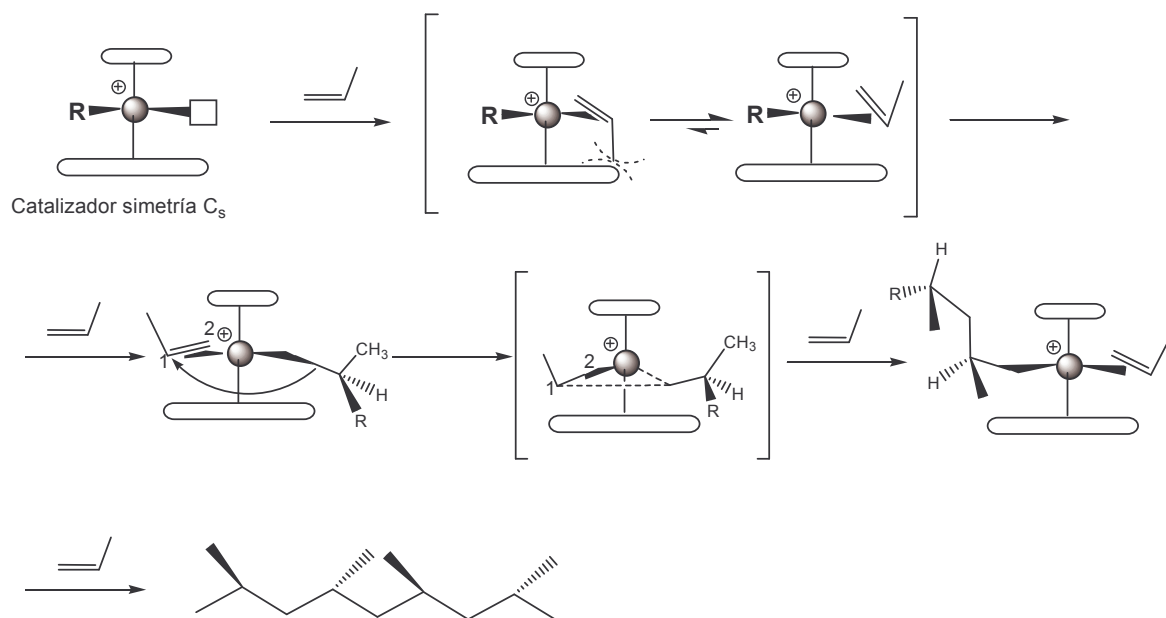


Figura 3.7: Modelo “dos cerraduras, una llave” para explicar la polimerización estereorregular con catalizadores metallocénicos

Todos los átomos metálicos activos tiene dos posibles sitios de coordinación (dos cerraduras), en los cuales la olefina puede insertarse. En el mecanismo de inserción de la figura 3.7, el monómero es insertado de manera alternada en cada sitio, y la estructura del polipropileno resultante depende de la combinación de la regio- y enantioselectividad de los dos sitios activos.

Existen dos posibles mecanismos de estereocontrol para la polimerización de α -olefinas. El primero de ellos se denomina ‘enantiomorphic site control’ o control enantiomórfico del centro activo, en el que la inducción de la quiralidad en el polipropileno emergente viene dada por la asimetría del centro activo. Si por el contrario, la inducción de quiralidad viene dada por la última molécula insertada, el mecanismo se denomina ‘chain-end control’, o control del grupo final de la cadena (figura 3.8).

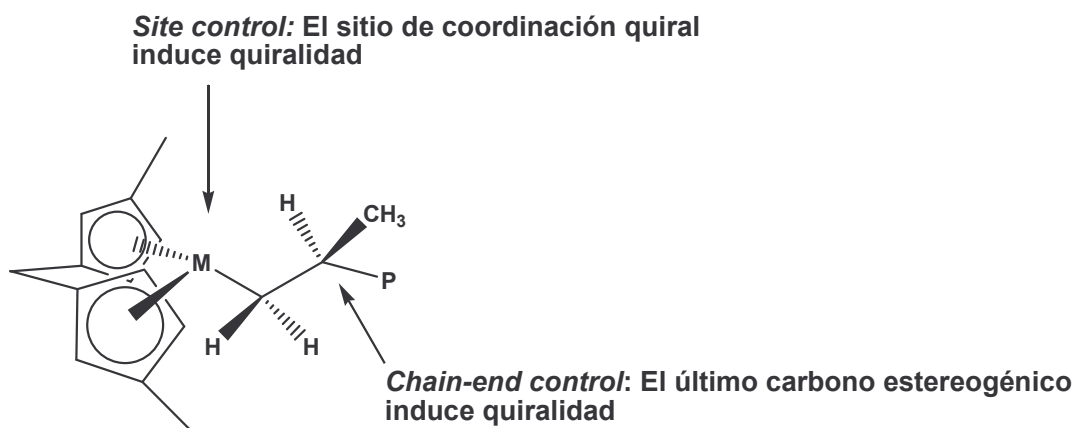


Figura 3.8: Mecanismos de estereocontrol

Por lo tanto, existen cuatro mecanismos de polimerización esteroespecífica: dos originados por la quiralidad del sitio activo,⁶ y dos originados por la quiralidad inducida por el carbono estereogénico de la última molécula de olefina insertada. Mediante el análisis de los estereoerrores se puede saber cuál es el mecanismo que controla el crecimiento de la cadena. Si es controlado por la geometría del centro activo después de un estereoerror se produce una corrección inmediata (figura 3.9).

⁶ Oonishi, M.; Suda, M.; Oota, T.; *Chem. Abstr.* **1995**, 123, 144964.

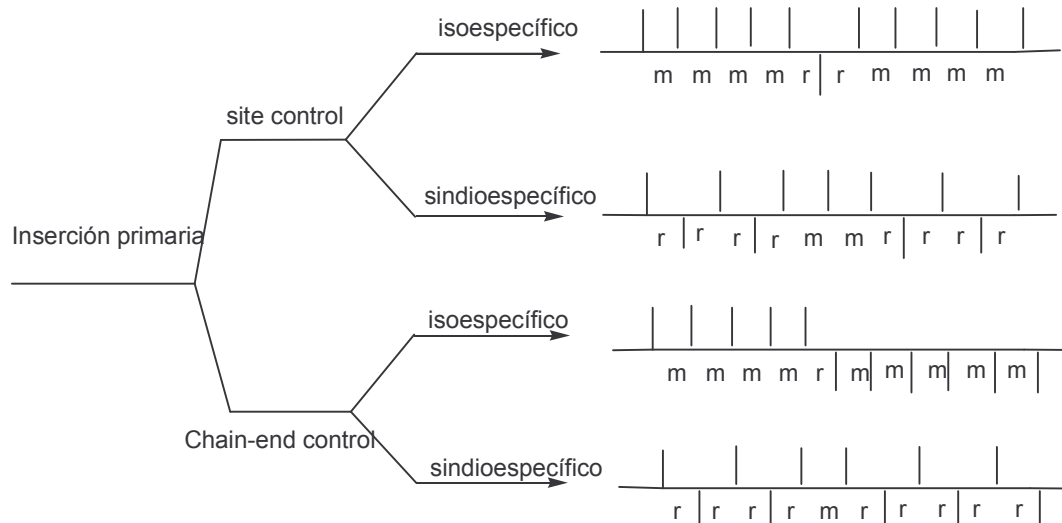


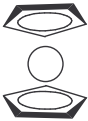



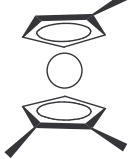
Figura 3.9: Mecanismo de esterocontrol en la poliinserción de olefinas

Si se encuentra operativo el control enantiomórfico del sitio, los estereorrorros no se propagan y el correspondiente polímero iso- y sindotático es caracterizado por la presencia de triadas mm y rr, respectivamente. Si se encuentra bajo un control de la cadena insertada, los estereorrorros se propagan, y el correspondiente polímero iso- y sindotático es caracterizado mediante la presencia de diadas r y m aisladas, respectivamente.

Ewen y col.⁷ y Kaminsky y col.⁸ describieron lo que se denominan reglas de simetría de Ewen, en la que se establece un control estérico en función de la simetría del metalloceno, considerando solamente un mecanismo ‘enantiomorphic site control’ (figura 3.10)

⁷ a) Ewen, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355. b) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 625.

⁸ Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.; Wild, F.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24 507.

SIMETRÍA		SITIO	POLÍMERO
C_{2v} Aquiral		A, A Homotópico	Atáctico
C_2 Quiral		E, E Homotópico	Isotáctico
C_s Aquiral		A, A Diastereotópico	Atáctico
C_s Proquiral		E, -E Enantiotópico	Sindiotáctico
C_1 Quiral		E, A Diastereotópico	Hemi-isotáctico

E= Sitio enantioselectivo
A= Sitio no selectivo

Figura 3.10: Reglas de simetría de Ewen

En los complejos de simetría C_{2v} , los dos sitios son no selectivos por los que se esperan polímeros atácticos. Sin embargo los dos sitios homotópicos y enantioselectivos de los complejos de simetría C_2 provocan una alta isotacticidad en el polímero producido. Los complejos de simetría C_s dependerán de si son aquirales o proquirales: si el complejo es aquiral, los sitios serán diastereotópicos, dando polímeros atácticos, pero si el complejo es proquiral los sitios se harán enantiotópicos y enantioselectivos consiguiendo polímeros sindiotácticos. En los complejos de simetría C_1 , los sitios diastereotópicos son distintos en selectividad formando polímeros hemi-isotácticos.

Pero, realmente, puede participar cualquiera de los dos mecanismos de estereocontrol. De manera general, se pueden englobar a los catalizadores, dependiendo del control estereoquímico, en cinco grandes grupos (figura 3.11). Así, los catalizadores que exhiben una simetría C_{2v} , típicamente, producen polímeros atácticos o moderadamente estereoregulares mediante un mecanismo de 'chain-end', mientras que los que poseen simetría C_2 dan polímeros isotácticos mediante un mecanismo 'site control'. Los catalizadores de simetría C_s aquirales producen polímeros sindiotácticos o isotácticos regulados por un mecanismo 'chain-end', mientras que los complejos de simetría C_s proquirales producen polímeros sindiotácticos vía mecanismo de 'site-control'. Los complejos de simetría C_1 son impredecibles, aunque suelen producir polímeros isotácticos o hemi-isotácticos.⁹

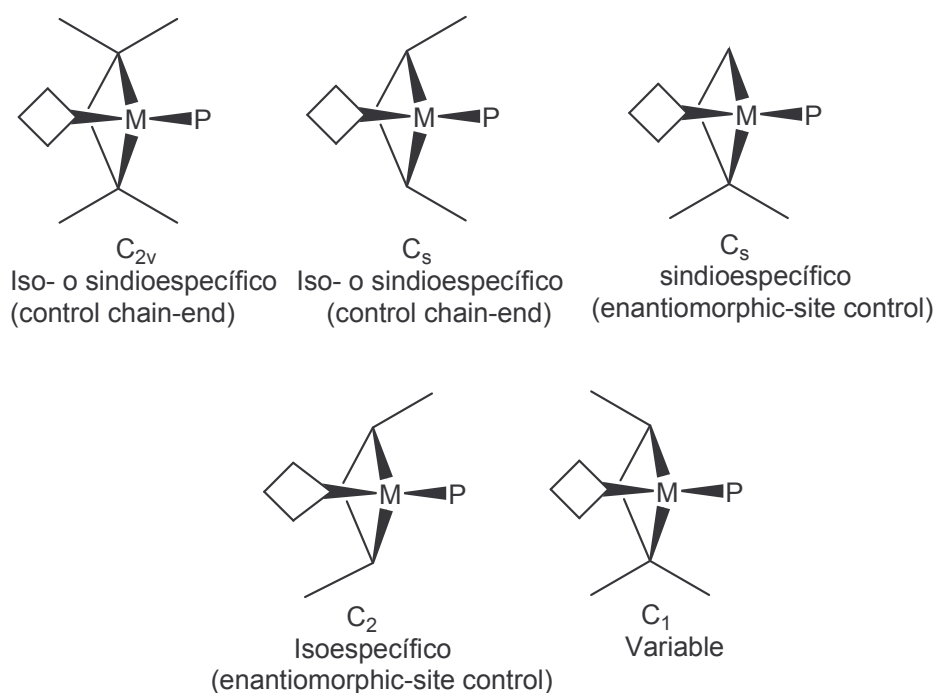


Figura 3.11: Clasificación generales de simetría, basada en la geometría de los ligandos.

⁹ Ewen, J. A.; *J. Mol. Catal. A.* **1998**, 128, 103.

Discusión de Resultados

OBJETIVO

- ✓ *El objetivo primordial de este capítulo es la obtención de complejos metalloceno del grupo 4 con puente germileno, en lugar del más tradicional puente silileno, con objeto de estudiar la influencia del tamaño del puente en las propiedades de los compuestos.*

A. COMPLEJOS ANSA-BISCICLOPENTADIENILO DEL GRUPO 4 CON PUENTES GeMe_2

A continuación, se describirán la síntesis y la caracterización de nueve complejos ansa-metallocenos agrupándolos en familias según su simetría. Así, se dividen en tres grupos:

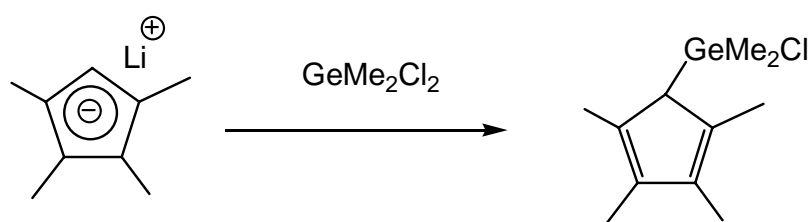
1. Complejos pertenecientes al grupo puntual C_s .
2. Complejos pertenecientes al grupo puntual C_{2v} .
3. Complejos pertenecientes al grupo puntual C_1 .

1. Complejos pertenecientes al grupo puntual C_s

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos del grupo de simetría C_s $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{M}=\text{Ti}$ (33), Zr (34) y Hf (35), a partir de un ligando precursor $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (32), así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (^1H -RMN, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN) y estructurales (difracción de Rayos X de monocristal).

1.1. Síntesis y caracterización del compuesto precursor [Me₂Ge(C₅Me₄H)(C₅H₅)] (32)

La adición de GeMe₂Cl₂ sobre una disolución de “[Li(C₅Me₄H)]⁺” en THF, en proporción molar 1:1, conduce a la formación del derivado [Me₂Ge(C₅Me₄H)Cl], después de 15 horas de reacción a temperatura ambiente, según la ecuación 3.4. El derivado se aísla como un aceite de color amarillo.



Ecuación 3.4

Existen para este compuesto dos posibles isómeros de posición (figura 3.12):

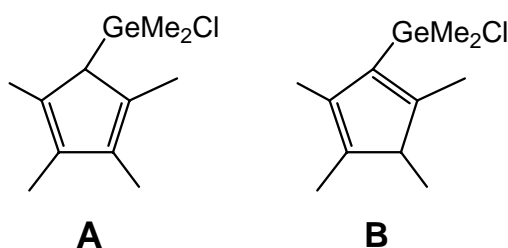
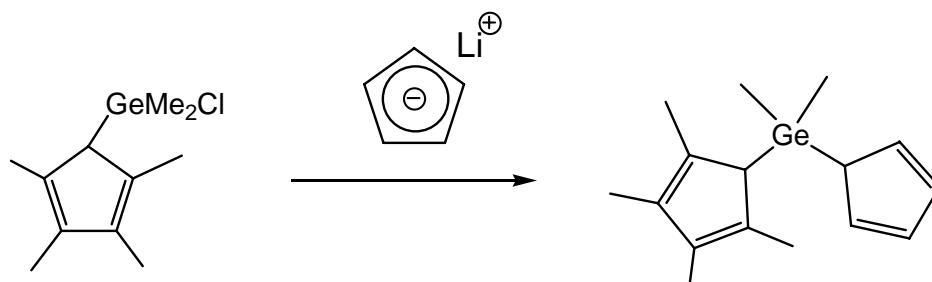


Figura 3.12: Posibles isómeros de posición para el derivado [ClMe₂Ge(C₅Me₄H)]

En el espectro de ¹H-RMN del derivado [Me₂Ge(C₅Me₄H)Cl], realizado en C₆D₆, aparece, como mayoritario, el isómero A al observarse una señal singlete a –0.28 ppm de desplazamiento químico, que integra para seis protones, y que corresponde a los metilos equivalentes del grupo GeMe₂, dos señales singlete a 1.65 ppm y 1.82 ppm, que integran para seis protones cada una, asignables a los metilos del anillo Cp que se hacen equivalentes, dos a dos, al existir un plano de simetría que divide simétricamente al ligando, y una señal ancha a 3.22 ppm del protón ácido del anillo Cp.

Una vez obtenido el derivado $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}]$, se pone en contacto con “[Li(C₅H₅)]” en THF, en proporción molar 1:1, para obtener, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, el compuesto (32) como un aceite de color amarillo, según se indica en la ecuación 3.5.



Ecuación 3.5

El compuesto (32) es estable al aire y soluble en disolventes orgánicos como THF, Et₂O, tolueno, hexano y pentano.

Como posibles productos de reacción, se presentan diferentes isómeros, dependiendo de dónde se encuentren los dobles enlaces (figura 3.13):

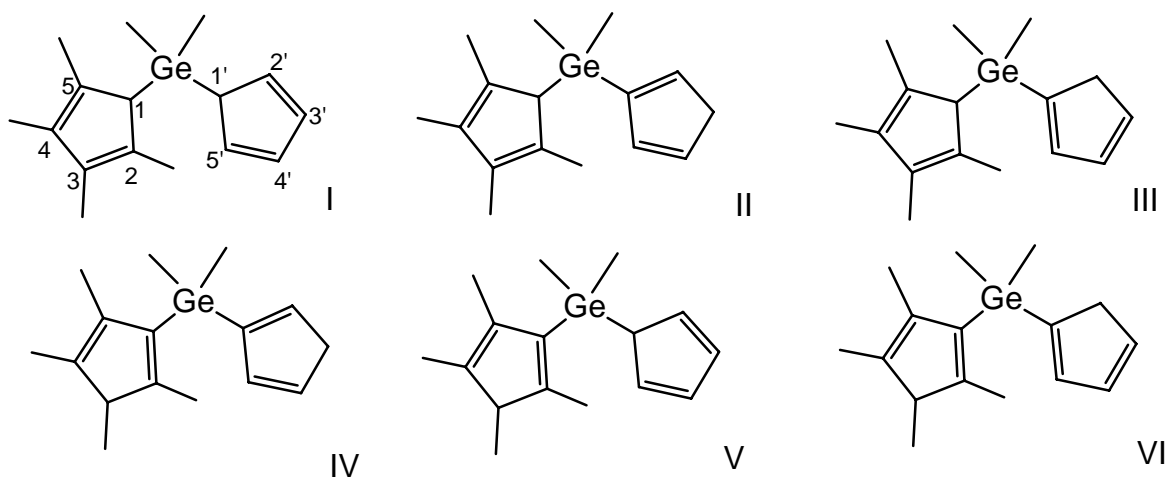


Figura 3.13: Mezcla de isómeros de posición para el compuesto (32)

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto (32), registrado en C_6D_6 , aparece como mayoritario uno solo de los isómeros. A campos altos, aparece una señal singlete, que integra para seis protones, que corresponde a los metilos equivalentes del puente GeMe_2 , dos señales singlete, que integran cada una para seis protones, una a 1.85 ppm y la otra a 1.79 ppm de desplazamiento químico, correspondientes a los metilos que sustituyen uno de los anillos Cp, dos señales singlete, que integran para un protón cada una, para los protones ácidos de los anillos ciclopentadienilo, y dos señales multiplete, que integran para dos protones cada una, y que corresponden a los protones del anillo Cp sin sustituir. Por lo tanto, el isómero mayoritario será el isómero I, por ser éste el único que se identifica con las señales obtenidas.

Los datos de ^1H -RMN para el compuesto (32) y su asignación queda recogidos en la tabla 3.1.

Tabla 3.1

Ligando	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)]$	-0.25 (s, 6H) 1.79 (s, 6H), 1.85 (s, 6H) 2.84 (s, 1H), 3.50 (s, 1H) 6.52 (m, 2H), 6.72 (m, 2H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ H_1, H_1' $\text{C}_5\text{H}_4'$

Los datos del espectro de masas que se recogen en la tabla 3.2, en los que se encuentran los picos más representativos, completan la caracterización del compuesto (32).

Tabla 3.2

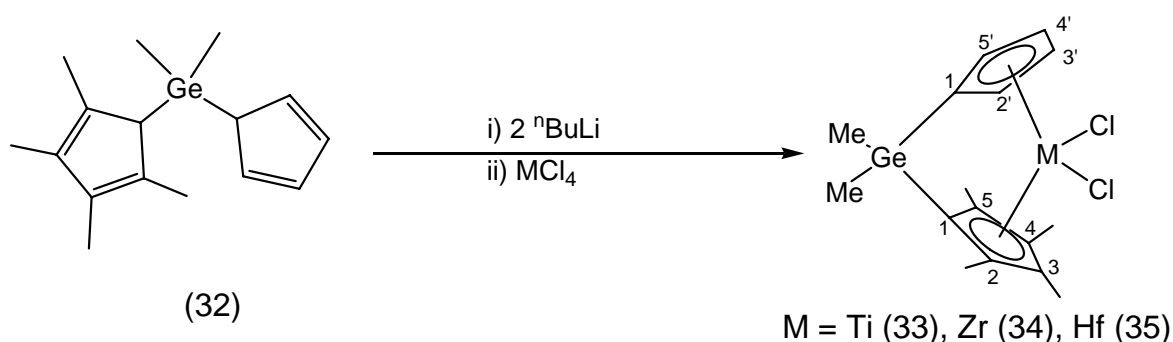
Ligando	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)]$	289	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$	16
	225	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]^+$	100
	169	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$	15

1.2. Síntesis y caracterización de $[M\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$ $M=Ti$ (33), Zr (34) y Hf (35)

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos *ansa*-metalloceno del grupo 4 de simetría C_s , así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (1H -RMN, ^{13}C - $\{^1H\}$ -RMN) y estructurales (difracción de Rayos X de monocristal).

1.2.1. Síntesis de $[M\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$ $M=Ti$ (33), Zr (34) y Hf (35)

La reacción entre un equivalente del derivado (32) y un equivalente de nBuLi en Et_2O , conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de la especie “[$Li_2\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}$]” como un sólido amarillo pulverulento. La especie formada se pone en contacto con un equivalente del haluro del metal correspondiente, siendo para (33) el complejo $[TiCl_4(THF)_2]$, para (34) el $ZrCl_4$ y para (35) el $HfCl_4$, según la ecuación 3.6 para posteriormente adicionar THF. Tras 16 horas de reacción y su posterior separación del $LiCl$ formado se obtienen los complejos (33-35) como sólidos blancos cristalinos.



Ecuación 3.6

Los productos obtenidos son altamente inestables en presencia de aire, por lo que deben ser mantenidos para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 seco. Son solubles en disolventes orgánicos como THF, Et_2O y tolueno, llegando a insolubilizarse en disolventes más apolares como hexano y pentano.

En cuanto a su simetría, los complejos obtenidos pertenecen al grupo puntual C_s . Esto es debido a la posesión de un único plano de simetría que pasa por el átomo metálico y el de germanio y que biseca los dos anillos Cp (figura 3.14).

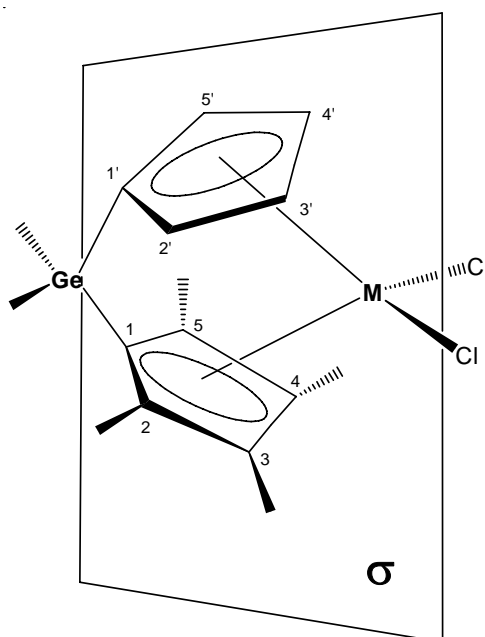


Figura 3.14: Plano de simetría para los complejos del grupo puntual C_s

1.2.2. Caracterización de $[M\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$

M=Ti (33), Zr (34) y Hf (35)

El espectro de 1H -RMN para los complejos (33-35), registrado en C_6D_6 , posee el mismo patrón para los tres metales utilizados. Los espectros de esta familia presentan tres zonas claramente definidas:

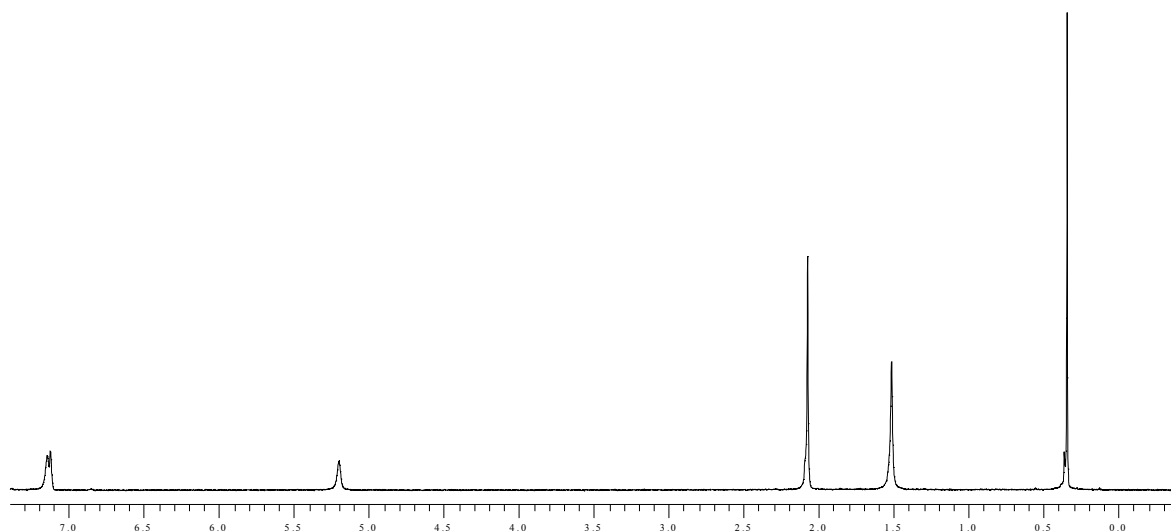
- A campo alto, en torno a 0 ppm de desplazamiento químico, aparece un singlete, que integra para seis protones, asignable a los metilos del puente de germanio que se hacen equivalentes al existir un plano de simetría que pasa por el átomo de germanio.
- En una segunda zona, a campos más bajos, se presentan dos señales singlete, que integran cada una para seis protones, que corresponden a los metilos del anillo Cp sustituido. Los metilos son equivalentes, dos a dos, siendo la posición 2 equivalente a la 5 y la 3 equivalente a la posición 4.
- Por último, aproximadamente entre 5.20 ppm y 7.20 ppm de desplazamiento químico, aparecen dos multipletes correspondientes al anillo Cp sin sustituir. Los protones de la posición 2' y 5' son químicamente equivalentes al igual que los son los de la posición 3' y 4'.

Los datos de los espectros ^1H -RMN para los complejos (33-35) y su asignación quedan recogidos en la tabla 3.3.

Tabla 3.3

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(33)	0.34 (s, 6H) 1.51 (s, 6H), 2.07 (s, 6H) 5.20 (m, 2H), 7.14 (m, 2H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{H}_2'-\text{H}_5'$
(34)	0.38 (s, 6H) 1.63 (s, 6H), 1.97 (s, 6H) 5.30 (m, 2H), 6.86 (m, 2H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{H}_2'-\text{H}_5'$
(35)	0.40 (s, 6H) 1.72 (s, 6H), 2.01 (s, 6H) 5.28 (m, 2H), 6.80 (m, 2H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{H}_2'-\text{H}_5'$

A continuación, se muestra, como espectro representativo para los complejos pertenecientes al grupo puntual C_s , el espectro de 1H -RMN para el complejo de titanio (33) (espectro 3.1).



Espectro 3.1: Espectro de 1H -RMN para el complejo $[Ti\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$ (33)

Seguidamente, se recogen los datos espectroscópicos de los espectros ^{13}C - $\{^1H\}$ -RMN y su correspondiente asignación en la tabla 3.4.

Tabla 3.4

Complejo	δ (ppm)	Asignación
(33)	-1.3 13.6, 15.7 99.5, 104.1, 114.4, 126.7, 132.6, 135.6	$Ge(CH_3)_2$ $C_5(CH_3)_4$ C_1-C_5 , $C_1'-C_5'$
(34)	-0.9 12.4, 14.6 107.1, 111.7, 112.3, 126.4, 134.8	$Ge(CH_3)_2$ $C_5(CH_3)_4$ C_1-C_5 , $C_1'-C_5'$
(35)	-0.9 12.2, 14.3 109.2, 109.6, 111.6, 122.1, 125.5, 132.9	$Ge(CH_3)_2$ $C_5(CH_3)_4$ C_1-C_5 , $C_1'-C_5'$

Los datos analíticos encontrados para los compuestos (33-35), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos (Anexos, página 335).

Se han resuelto dos estructuras moleculares mediante difracción de Rayos X de monocristal, que corresponden a los complejos (34) (figura 3.15) y (35) (figura 3.16).

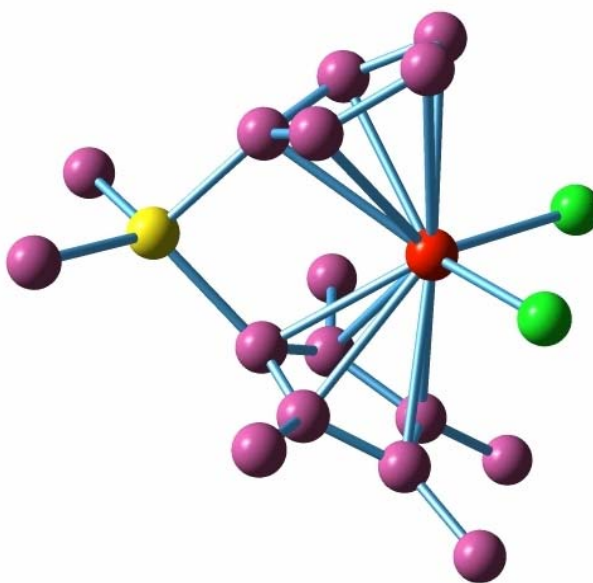


Figura 3.15: Estructura molecular para el complejo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$

Las estructuras muestran la típica conformación esperada para *ansa*-metalocenos observada, anteriormente, para complejos dicloruros del grupo 4. Los datos estructurales de los complejos (34) y (35) están recogidos en la tabla 3.5, mostrando que las estructuras moleculares son esencialmente las mismas, donde el átomo metálico está unido η^5 a dos grupos ciclopentadienilos, conformando un entorno tetraédrico alrededor del átomo metálico. El complejo (34) cristaliza en el grupo espacial P_{nma} del sistema ortorrómbico y el complejo (35) en el $P\bar{1}$ del sistema triclínico.

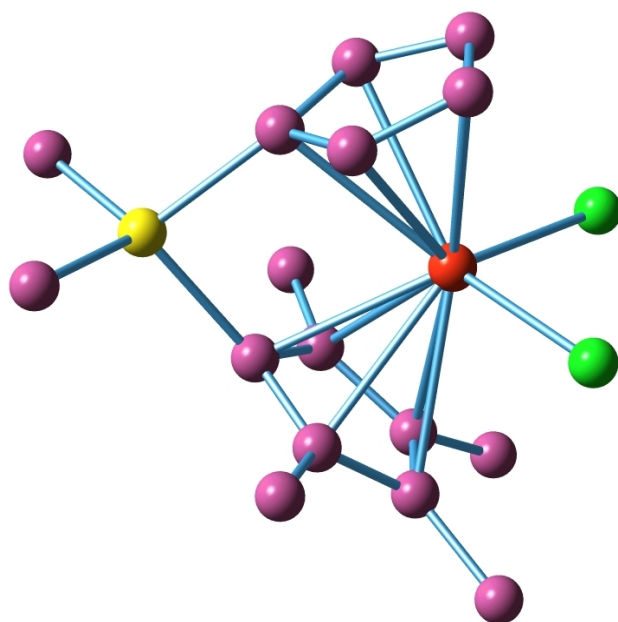


Figura 3.16: Estructura molecular para el complejo $[\text{Hf}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$

El ángulo que forman los centroides de los anillos de Cp con el metal es de 127.5° para (34) y 127.7° para (35).

Tabla 3.5

		Complejo (34)	Complejo (35)
Distancia de enlace (Å)	M(1)-Cent(1)	2.217	2.210
	M(1)-Cent(2)	2.213	2.293
	av M(1)-C(Cent(1))	2.50	2.515
	av M(1)-C(Cent(2))	2.51	2.495
	M(1)-Cl(1)	2.404(9)	2.403(3)
	M(1)-Cl(2)		2.414(3)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-M-Cent(2)	127.5	127.74
	Ge(1)-C(11)-Cent(1)	164.9	164.38
	Ge(1)-C(21)-Cent(2)	163.8	161.56
	C(11)-Ge(1)-C(21)	91.01(3)	91.2(3)
	Cl(1)-M(1)-Cent(1)	107.8	106.54
	Cl(1)-M(1)-Cent(2)	105.5	107.8
	Cl(2)-M(1)-Cent(1)		106.95
	Cl(2)-M(1)-Cent(2)		106.21
	Cl(1)-M(1)-Cl(2)	99.3(5)	98.61(1)

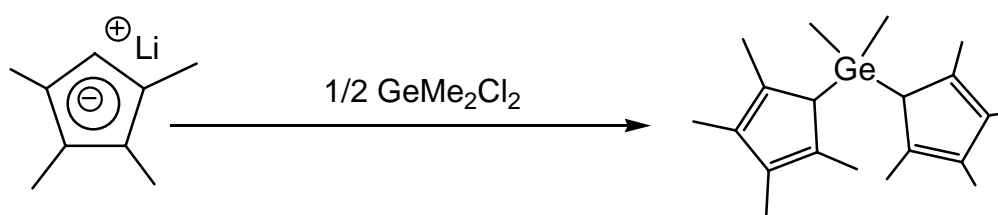
El conjunto de datos cristalográficos y parámetros de medida y refinamiento se encuentran recogidos en los Anexos (páginas 349-352).

2. Complejos pertenecientes al grupo puntual C_{2v}

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos del grupo de simetría C_{2v} $[M\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)_2\}Cl_2]$ $M=Ti$ (37), Zr (38) y Hf (39), a partir de un ligando precursor $[Me_2Ge(C_5Me_4H)_2]$ (36), así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (1H -RMN, ^{13}C - $\{^1H\}$ -RMN) y estructurales (difracción de Rayos X de monocristal).

2.1. Síntesis y caracterización del derivado precursor $[Me_2Ge(C_5Me_4H)_2]$ (36)

La síntesis del derivado (36) fue realizada, previamente, por Schumann.² La adición de dos equivalentes del “ $Li(C_5Me_4H)$ ” disuelto en THF, sobre el $GeMe_2Cl_2$ da lugar, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de (36), según la ecuación 3.7. El derivado (36) se obtiene como un aceite de color amarillo.



Ecuación 3.7

El compuesto (36) es estable al aire y soluble en disolventes orgánicos como THF, Et_2O , tolueno, hexano y pentano.

Para este derivado existen tres posibles isómeros según la posición de los dobles enlaces en los anillos ciclopentadienilos (figura 3.17).

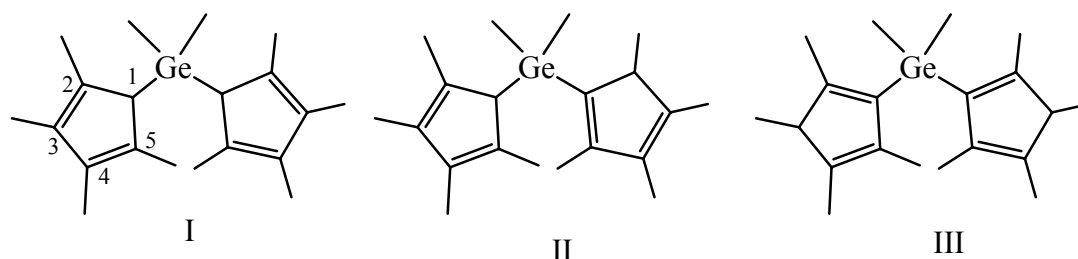


Figura 3.17: Posibles isómeros de posición para el derivado (36)

En el espectro de ^1H -RMN, aparecen para el isómero mayoritario, tres señales singlete, una correspondiente a los metilos del puente, que integra para seis protones, y dos singletes, cada una para doce protones, que corresponden a los grupos metilo de los anillos Cp, siendo equivalentes las posición 2 a la 5, y la 3 a la 4. A campos más bajos, aparece una señal singlete, que integra para dos protones, y que corresponden a los protones ácidos de los anillos Cp. El isómero mayoritario será el isómero I, por ser éste el único que presentaría las señales descritas.

Los datos del espectro ^1H -RMN para el isómero mayoritario del ligando (36) y su asignación queda recogidos en la tabla 3.6.

Tabla 3.6

Ligando	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$	0.03 (s, 6H) 1.94 (s, 12H), 2.03 (s, 12H) 3.37 (s, 2H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ H_3

En la tabla 3.7 se recogen los datos correspondientes al espectro de masas de (24).

Tabla 3.7

Ligando	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
[Me ₂ Ge(C ₅ Me ₄ H) ₂]	345	[Me ₂ Ge(C ₅ Me ₄ H) ₂] ⁺	22
	225	[Me ₂ Ge(C ₅ Me ₄ H)] ⁺	100

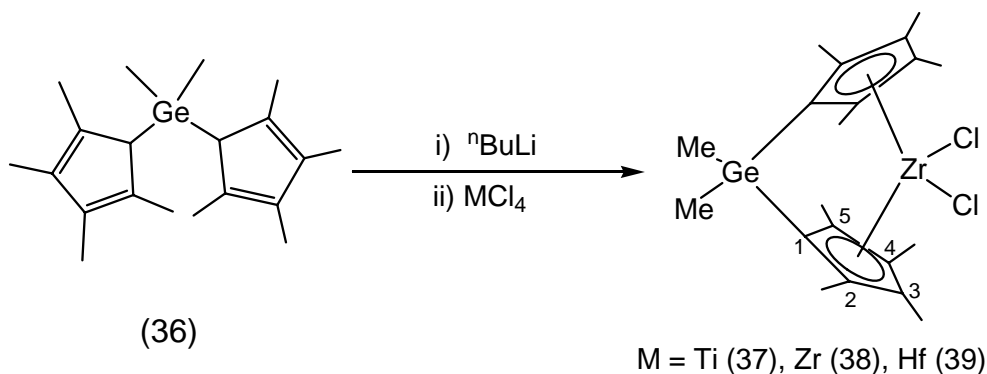
2.2. Síntesis y caracterización de [M{Me₂Ge(η⁵-C₅Me₄)₂}Cl₂]

M=Ti (37), Zr (38) y Hf (39)

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos *ansa*-metalloceno del grupo 4 de simetría C_{2v}, así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (¹H-RMN, ¹³C-{¹H}-RMN) y estructurales (difracción de Rayos X de monocristal).

2.2.1. Síntesis de [M{Me₂Ge(η⁵-C₅Me₄)₂}Cl₂] M=Ti (37), Zr (38) y Hf (39)

La reacción del compuesto (36) con ⁿBuLi, en Et₂O y en proporción 1:2, conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de la especie “[Li₂{Me₂Ge(η⁵-C₅Me₄)₂}]” que se obtiene en forma de un sólido amarillo pulverulento. La sal de litio se pone en contacto con el haluro de metal correspondiente, así será TiCl₄(THF)₂ para el compuesto (37), ZrCl₄ para el (38) y HfCl₄ para el (39), según la ecuación 3.8, para posteriormente adicionar THF. Tras 16 horas de reacción y su posterior separación del LiCl formado se obtienen los complejos (37-39) como sólidos blancos cristalinos.



Ecuación 3.8

Los productos obtenidos son altamente inestables en presencia de aire, por lo que deben ser mantenidos para su tratamiento y caracterización bajo atmósfera inerte, en nuestro caso de N_2 . Son solubles en disolventes orgánicos como THF, Et_2O y tolueno, y menos solubles en disolventes más apolares como hexano y pentano.

Estos complejos poseen una simetría C_{2v} al poseer un eje C_2 y dos planos de simetría que contienen al eje (figura 3.18).

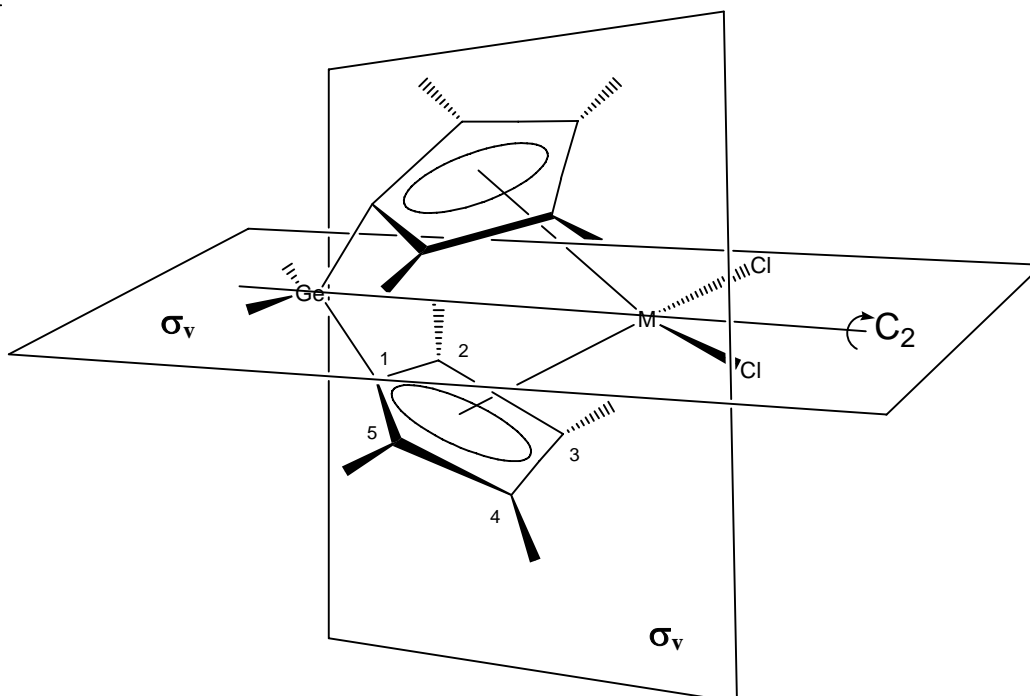


Figura 3.18: Elementos de simetría para los complejos del grupo puntual C_{2v}

2.2.2. Caracterización de $[M\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)_2\}Cl_2]$

M=Ti (37), Zr (38) y Hf (39)

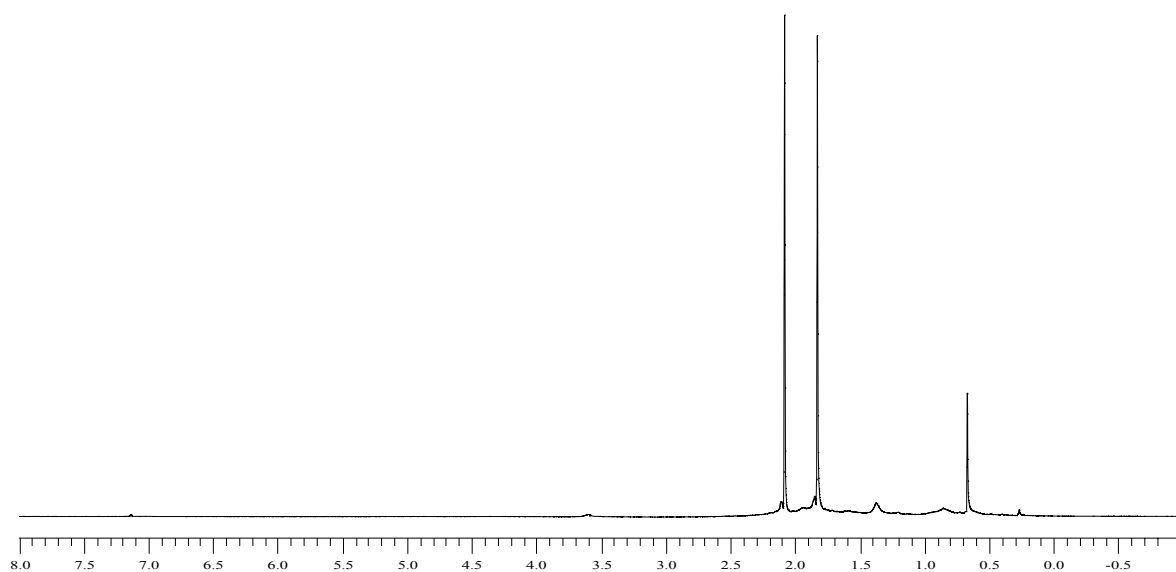
Los espectros de 1H -RMN para los compuestos (37-39), registrados en C_6D_6 , son muy sencillos. Únicamente, aparece una señal, que integra para seis protones en torno a los 0 ppm, que corresponde a los metilos equivalentes del puente $GeMe_2$, y dos señales, cada una para doce protones, asignables a los metilos de los anillos Cp al ser equivalentes la posición 2 a la 5, y la posición 3 a la 4, en ambos anillos.

Los datos de 1H -RMN para los complejos (37-39) y su asignación quedan recogidos en la tabla 3.8.

Tabla 3.8

Complejo	δ (ppm)	Asignación
(37)	0.61 (s, 6H) 1.61 (s, 12H), 2.10 (s, 12H)	$Ge(CH_3)_2$ $C_5(CH_3)_4$
(38)	0.63 (s, 6H) 1.72 (s, 12H), 2.03 (s, 12H)	$Ge(CH_3)_2$ $C_5(CH_3)_4$
(39)	0.66 (s, 6H) 1.81 (s, 12H), 2.08 (s, 12H)	$Ge(CH_3)_2$ $C_5(CH_3)_4$

A continuación, se muestra, como espectro representativo para los complejos pertenecientes al grupo puntual C_{2v} , el espectro de 1H -RMN para el complejo de hafnio (38) (espectro 3.2).



Espectro 3.2: Espectro de ^1H -RMN para el complejo $[\text{Hf}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$

Seguidamente, se recogen los datos espectroscópicos de los espectros $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -RMN y su correspondiente asignación (tabla 3.9).

Tabla 3.9

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(37)	2.9 14.0, 15.9 94.1, 128.9, 142.2	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_1\text{-C}_5$
(38)	3.2 12.7, 14.8 112.6, 135.0, 148.6	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_1\text{-C}_5$
(39)	3.2 14.4, 14.6 97.2, 120.7, 133.3	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_1\text{-C}_5$

Los datos analíticos encontrados para los compuestos (37-39), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos (Anexos, página 335).

Se ha resuelto la estructura molecular, por difracción de Rayos X de monocristal, para el compuesto (38) (figura 3.19). En ella, se observa la típica conformación esperada para un *ansa*-metalloceno del grupo 4, análoga a las dos estructuras anteriormente descritas.

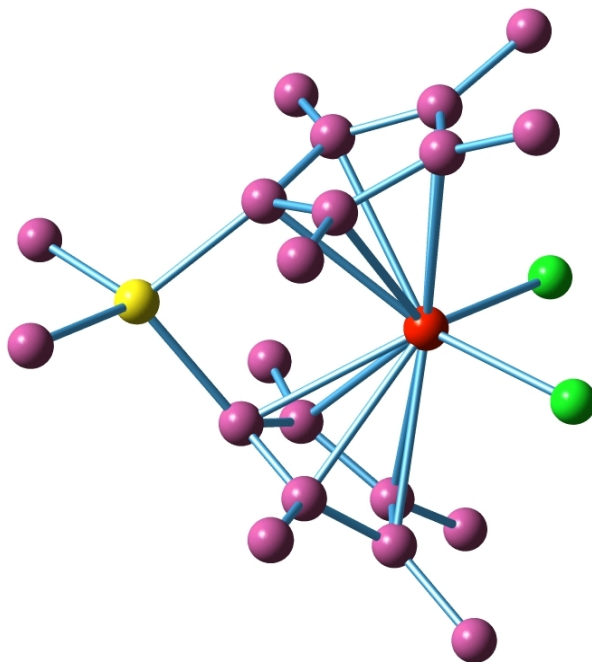


Figura 3.19: Estructura molecular para el complejo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$

El derivado *ansa*-metalloceno cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$ del sistema triclinico. El ángulo que forman los centroides de los anillos de Cp con el metal en el caso de los complejos (38) y (34) es muy similar al de sus análogos con puentes silileno $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$ y $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$.^{1a), 10} La estructura del compuesto (35) es también comparable a la de su compuesto análogo con puente silileno $[\text{Hf}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$.^{4b)}

¹⁰ Green, J. C.; Green, M.L.H.; Prout, C.K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 421.

Los datos estructurales de distancias de enlace y ángulos se encuentran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10

Distancia de enlace (Å)	M(1)-Cent(1)	2.240
	M(1)-Cent(2)	2.229
	av M(1)-C(Cent(1))	2.547
	av M(1)-C(Cent(2))	2.59
	M(1)-Cl(1)	2.437(2)
	M(1)-Cl(2)	2.426(2)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-M-Cent(2)	129.39
	Ge(1)-C(11)-Cent(1)	162.78
	Ge(1)-C(21)-Cent(2)	163.04
	C(11)-Ge(1)-C(21)	92.7(3)
	Cl(1)-M(1)-Cent(1)	105.95
	Cl(1)-M(1)-Cent(2)	105.96
	Cl(2)-M(1)-Cent(1)	106.28
	Cl(2)-M(1)-Cent(2)	106.67
	Cl(1)-M(1)-Cl(2)	98.3(5)

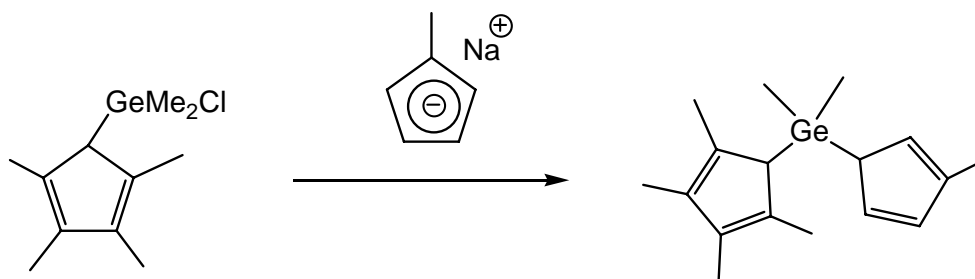
El conjunto de datos cristalográficos y parámetros de medida y refinamiento, se encuentran recogidos en los Anexos (página 353).

3. Complejos pertenecientes al grupo puntual C_1

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos del grupo de simetría C_1 $[M\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_3Me)\}Cl_2]$ $M=Ti$ (41), Zr (42) y Hf (43), a partir de un ligando precursor $[Me_2Ge(C_5Me_4H)(C_5H_4Me)]$ (40), así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (1H -RMN, ^{13}C - $\{^1H\}$ -RMN).

3.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (40)

La reacción del ligando $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}]$ con un equivalente de $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ en THF conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación del compuesto (40), según la ecuación 3.9.



Ecuación 3.9

El compuesto (40) es estable al aire y soluble en disolventes orgánicos como THF, Et_2O , tolueno, hexano y pentano

Para el compuesto (40) existe un gran número de posibles isómeros, dependiendo de la posición de los dobles enlaces (figura 3.20).

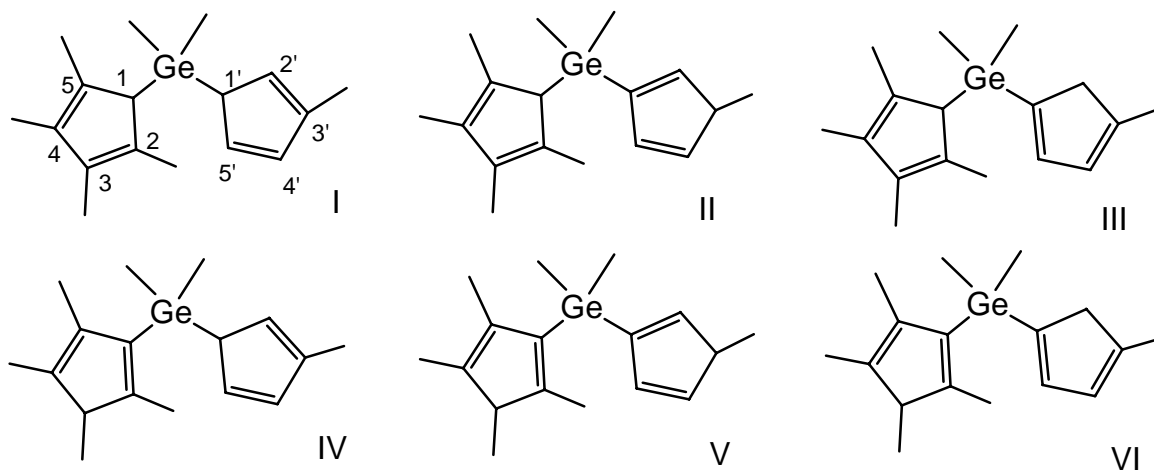


Figura 3.20: Posibles isómeros de posición para el derivado (40)

En el espectro de ^1H -RMN, registrado en C_6D_6 , se observa sólo un isómero como el mayoritario. Aparecen dos singletes a 0.16 y 0.18 ppm, que integran para tres protones cada uno, correspondientes a los metilos inequivalentes del puente GeMe_2 . Para los metilos del anillo sustituido por cuatro grupos, aparecen dos señales singlete, que integran para seis protones cada una. Los protones del metilo del anillo Cp monosustituido aparece como una señal singlete y los protones ácidos de los anillos Cp aparecen, como dos señales singlete, a 3.36 y 3.59 ppm, que integran cada una para un protón. Por último, a campos más bajos aparecen las señales de los protones del anillo Cp monosustituido, como tres señales multiplete. Por tanto, el isómero encontrado será el marcado como I.

Los datos del espectro ^1H -RMN para el isómero mayoritario del compuesto (40) y su asignación quedan recogidos en la tabla 3.11.

Tabla 3.11

Ligando	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})$	0.16 (s, 3H), 0.18 (s, 3H) 1.74 (s, 6H), 1.87 (s, 6H) 1.99 (s, 3H) 3.36 (s, 1H), 3.59 (s, 1H) 6.12 (m, 1H), 6.52 (m, 1H), 6.56 (m, 1H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ H_1, H_1' C_5H_3

Los datos espectrométricos recogidos en la tabla 3.12 completan la caracterización del compuesto (40).

Tabla 3.12

Ligando	m/z	Asignación	Abundancia relativa %
$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$	303	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$	12
	225	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)]^+$	80
	183	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$	57
	121	$[\text{C}_5\text{HMe}_4]^+$	100

3.2. Síntesis y caracterización de $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$

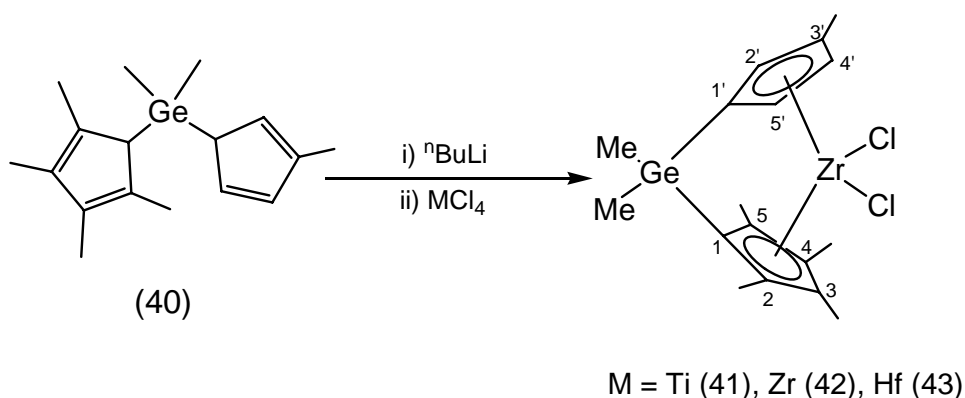
$\text{M}=\text{Ti}$ (41), Zr (42) y Hf (43).

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres complejos ansa-metaloceno del grupo 4 de simetría C_1 , así como su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (^1H -RMN, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN).

3.2.1. Síntesis de $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$

M=Ti (41), Zr (42) y Hf (43)

La reacción del compuesto (40) con $^n\text{BuLi}$, en Et_2O y en proporción 1:2, conduce, tras 15 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de la especie “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}$]” que se obtiene como un sólido amarillo pulverulento. La sal de litio se pone en contacto con el haluro de metal correspondiente, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ para el compuesto (41), ZrCl_4 para el (42) y HfCl_4 para el (43), según la ecuación 3.10, para posteriormente adicionar THF. Tras 16 horas de reacción y su posterior separación del LiCl formado se obtienen los complejos (41-43) como sólidos blancos cristalinos.



Ecuación 3.10

Así los complejos (29-31) pertenecen al grupo de simetría C_1 , siendo la operación identidad la única operación de simetría para estos complejos asimétricos quirales.

3.2.2. Caracterización de $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$

M=Ti (41), Zr (42) y Hf (43)

El espectro de ^1H -RMN para los complejos (41-43), registrado en C_6D_6 , posee tres zonas bien diferenciadas:

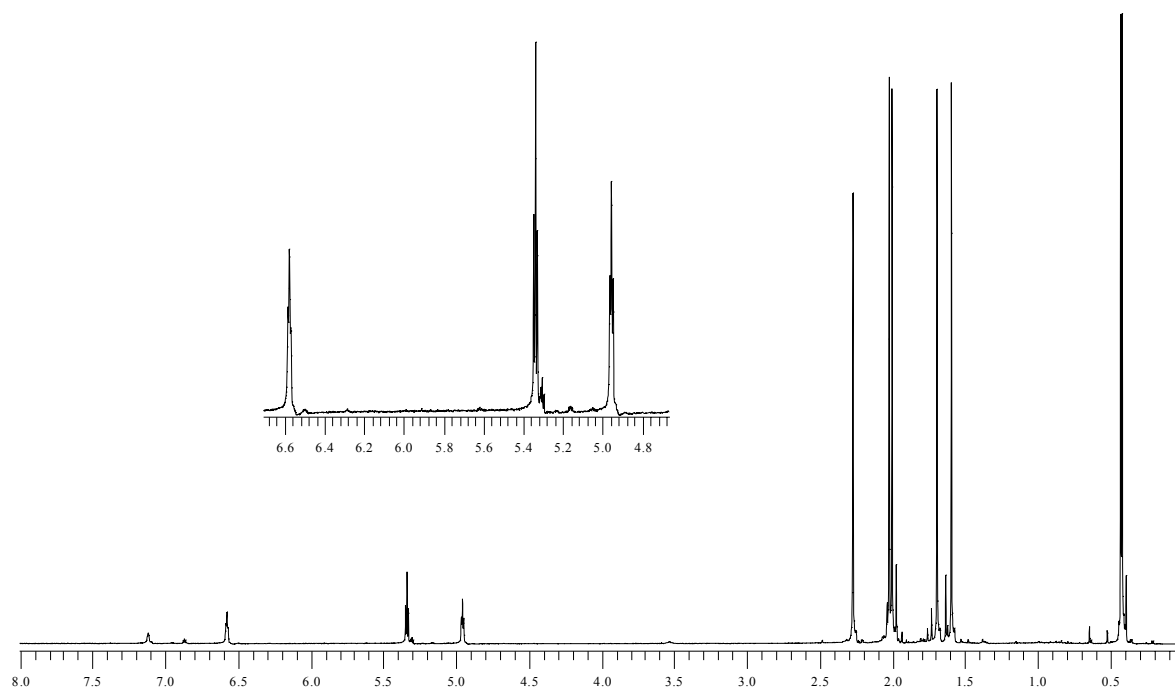
- A campos altos, en torno a los 0 ppm, aparecen dos singletes, que integran para tres protones cada uno, asignables a los metilos de puente GeMe_2 , inequivalentes debido a la asimetría de la molécula.
- Alrededor de los 2.30 ppm, aparecen cuatro señales, que integran cada una para tres protones, que corresponden a los metilos del anillo Cp sustituido, y una señal singlete para los tres protones del metilo del anillo Cp monosustituido.
- Por último, a campos más bajos, aparecen como tres multipletes los tres protones correspondientes al Cp monosustituido.

Los datos de los espectros ^1H -RMN para los complejos (41-43) y la asignación de las señales quedan recogidos en la tabla 3.13.

Tabla 3.13

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(41)	0.38 (s, 3H), 0.41 (s, 3H) 1.48 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.13 (s, 3H) 2.38 (s, 3H) 4.82 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 6.79 (m, 1H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ $\text{H}_2', \text{H}_4', \text{H}_5'$
(42)	0.41 (s, 3H), 0.42 (s, 3H) 1.59 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) 2.27 (s, 3H) 4.95 (m, 1H), 5.33 (m, 1H), 6.58 (m, 1H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ $\text{H}_2', \text{H}_4', \text{H}_5'$
(43)	0.43 (s, 3H), 0.44 (s, 3H) 1.68 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.06 (s, 3H) 2.32 (s, 3H) 4.93 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 6.50 (m, 1H)	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ $\text{H}_2', \text{H}_4', \text{H}_5'$

A continuación, se muestra, como ejemplo representativo para los complejos pertenecientes al grupo puntual C_1 , el espectro de ^1H -RMN para el complejo de circonio (41) (espectro 3.3).



Espectro 3.3: Espectro de ^1H -RMN para el complejo $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$

Seguidamente en la tabla 3.14, se recogen los datos espectroscópicos de los espectros ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -RMN y su correspondiente asignación.

Tabla 3.14

Complejo	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
(41)	-1.0, -0.1 12.5, 12.7, 14.6, 14.8, 15.7 98.5, 112.1, 112.3, 123.9, 126.6, 105.6, 124.4, 133.2, 134.8, 138.0	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ $\text{C}_1\text{-C}_5$, $\text{C}_1'\text{-C}_5'$
(42)	-0.9, -0.9 12.4, 12.5, 14.5, 14.8, 15.8 97.8, 112.7, 112.9, 123.7, 126.6, 105.9, 124.3, 134.2, 134.6, 137.1	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ $\text{C}_1\text{-C}_5$, $\text{C}_1'\text{-C}_5'$
(43)	-1.0, -0.8 12.4, 12.5, 14.8, 15.2, 16.1 100.1, 112.5, 112.9, 123.9, 125.9, 106.4, 124.9, 134.0, 134.8, 137.5	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ $\text{C}_1\text{-C}_5$, $\text{C}_1'\text{-C}_5'$

Los datos analíticos encontrados para los compuestos (41-43), mediante microanálisis de C e H, se corresponden con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos (Anexos, página 335).

B. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Las condiciones para las reacciones de polimerización de etileno, para los compuestos (33-35), (37-39) y (41-43) fueron 1.5 bares de presión de etileno, temperatura ambiente, una relación de Zr:Al de 1:1000 y 6 μ moles de complejo.

Las actividades, pesos moleculares y distribución de pesos moleculares quedan recogidas en las siguientes tablas. Las mayores actividades se obtienen para los compuestos de circonio, seguidas de los compuestos de titanio y, por último, los compuestos de hafnio con muy baja actividad. Igualmente, los complejos de simetría C_{2v} presentan menor actividad que los de simetría C_s y C_1 .

En la tabla 3.15 se compara la actividad que presenta el complejo de Zr (34) de simetría C_s , y la actividad de un complejo de referencia que posee la misma estructura molecular pero con un puente $SiMe_2^{1b)}$. El complejo de circonio con puente germileno se presenta, aproximadamente, 1000 unidades más activo que su respectivo complejo de circonio con puentes silileno.

Tabla 3.15

Catalizador	Actividad (KgPE/mol _{Zr} xh)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
$[Zr\{Me_2Si(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$	4500	174000	4.8
$[Ti\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$ (33)	2734	n.d ^a	n.d ^a
$[Zr\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$ (34)	5331	176000	5.2
$[Hf\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$ (35)	trazas	n.d ^a	n.d ^a

Condiciones: 1.5 bar etileno, temperatura ambiente, 30 min, 6 μ moles M, Zr/Al 1/1000.

^a no determinado

En la tabla 3.16 se observa como el complejo circonoceno de referencia con puente silileno es más activo que el complejo C_{2v} con puente germileno respectivo.

Tabla 3.16

Catalizador	Actividad (KgPE/mol _{Zr} xh)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
[Zr{Me ₂ Si(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂]	3900	183000	4.4
[Ti{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (37)	1734	n.d ^a	n.d ^a
[Zr{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (38)	2500	182000	4.5
[Hf{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (39)	trazas	n.d ^a	n.d ^a

Condiciones: 1.5 bar etileno, temperatura ambiente, 30 min, 6 μ moles M, Zr/Al 1/1000.

^a no determinado

En la tabla 3.17 se observa como el complejo de referencia de simetría C₁ pero con un puente silileno se presenta más activo que su respectivo con puente GeMe₂.

Tabla 3.17

Catalizador	Actividad (KgPE/mol _{Zr} xh)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
[Zr{Me ₂ Si(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂]	4333	178000	4.8
[Ti{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (41)	1667	n.d ^a	n.d ^a
[Zr{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (42)	3700	179000	4.9
[Hf{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (43)	trazas	n.d ^a	n.d ^a

Condiciones: 1.5 bar etileno, temperatura ambiente, 30 min, 6 μ moles M, Zr/Al 1/1000.

^a no determinado

En conclusión, las actividades que presentan los complejos circonoceno con un puente germileno son similares a las presentadas por los complejos que poseen un puente silileno

En cuanto a los pesos moleculares obtenidos para estos polímeros se encuentran, aproximadamente, alrededor de 180.000 g/mol. Hay que destacar la, relativamente, elevada distribución de pesos moleculares, indicando una ligera falta de uniformidad en la polimerización.

C. POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO

Las condiciones para las reacciones de polimerización de propileno, para los compuestos (33-35), (37-39) y (41-43), fueron de 2 bares de presión de propileno, temperatura ambiente, una relación de Zr:Al de 1:2000 y 6 μ moles de M (Ti, Zr, Hf), por ser estas condiciones las más favorables para obtener un peso apreciable de polipropileno.

Las actividades, pesos moleculares y distribución de pesos moleculares para el polipropileno obtenido con los metallocenos de simetría C_s , C_{2v} y C_1 , quedan recogidas en las tablas 3.19, 3.20 y 3.21, respectivamente. Igualmente, se recogen los valores de puntos de fusión. Las mayores actividades se obtienen para los compuestos de circonio, seguida de los compuestos de titanio y, por último, los compuestos de hafnio con muy baja actividad.

Tabla 3.19

Catalizador	Actividad (KgPE/mol _{Zr} xh)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	M.p. (°C)
[Zr{Me ₂ Si(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₄)}Cl ₂]	3100	201300	13.9	101
[Ti{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₄)}Cl ₂] (33)	1100	n.d ^a	n.d ^a	95
[Zr{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₄)}Cl ₂] (34)	1666	190200	8.8	99
[Hf{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₄)}Cl ₂] (35)	trazas	n.d ^a	n.d ^a	n.d ^a

Condiciones: 2 bar propileno, temperatura ambiente, 30 min, 6 μ moles M, Zr/Al 1/2000.

^a no determinado

Tabla 3.20

Catalizador	Actividad (KgPE/mol _{Zr} xh)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	M.p. (°C)
[Zr{Me ₂ Si(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂]	3500	172000	9.8	30
[Ti{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (37)	667	n.d ^a	n.d ^a	38
[Zr{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (38)	1000	152000	10.3	33
[Hf{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (39)	trazas	n.d ^a	n.d ^a	n.d ^a

Condiciones: 2 bar propileno, temperatura ambiente, 30 min, 6 μ moles M, Zr/Al 1/2000.

^a no determinado

Tabla 3.21

Catalizador	Actividad (KgPE/mol _{Zr} .xh)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	M.p (°C)
[Zr{Me ₂ Si(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂]	4120	188300	10.8	100
[Ti{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (41)	900	n.d ^a	n.d ^a	106
[Zr{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (42)	1400	178300	9.7	101
[Hf{Me ₂ Ge(η^5 -C ₅ Me ₄)(η^5 -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (43)	trazas	n.d ^a	n.d ^a	n.d ^a

Condiciones: 2 bar propileno, temperatura ambiente, 30 min, 6 μ moles M, Zr/Al 1/2000.

^a no determinado

Para el caso de circonio, los complejos de referencia con puente silileno presentan mayores actividades que sus respectivos complejos con puente germileno.

Los pesos moleculares obtenidos para estos polímeros se encuentran entre 150.000 y 190.000 g/mol.

Se han medido los puntos de fusión, para los polímeros obtenidos, debido a la relación que existe entre esta medida y la tacticidad del polímero. Un polímero altamente isotáctico será altamente cristalino y su punto de fusión será alto. Así, el polipropileno isotáctico posee un punto de fusión de 160°C.

Los complejos de simetría C_{2v} poseen dos sitios de coordinación para las olefinas, homotópicos y no selectivos, por lo que cabe esperar, considerando para estos compuestos un mecanismo de ‘enantiomorphic site control’, polímeros atácticos. Las medidas obtenidas de los puntos de fusión se encuentran en torno a los 30°C, lo que indica la baja cristalinidad de los polímeros obtenidos con estos complejos.

Los complejos de simetría C_s son complejos proquirales, presentando una estereoselectividad en la inserción de la olefina, debido al impedimento estérico que presentan los metilos del Cp sustituido, hacia la formación de polímeros sindiotácticos. Estos complejos, por lo tanto, podrían dar lugar a polipropileno sindiotáctico o polipropileno atáctico. Los puntos de fusión obtenidos se encuentran, aproximadamente, en torno a 96 °C, lo que apoya la existencia de una mayor cristalinidad en el polímero obtenido con respecto a los complejos de simetría C_{2v}, en nuestro caso, por lo que podemos proponer que se trata de polipropileno, fundamentalmente, sindiotáctico.

Los complejos de simetría C_1 son muy complicados de analizar. Son complejos quirales en los que los sitios activos son diastereotópicos, una de las caras posee estereoselectividad mientras que la otra no. Los polímeros obtenidos serán mezclas de porciones de polímero isotáctico y porciones de polímero de variable estereoquímica, lo que dará lugar a polipropileno hemi-isotáctico o polipropileno atáctico. Los puntos de fusión obtenidos en nuestros ensayos se encuentran en torno a los 100°C lo que indica una mayor cristalinidad que en los complejos de simetría C_{2v} , y, por tanto, podemos proponer que se trata de polímeros hemi-isotácticos.

RESUMEN DE LOS RESULTADOS

- ✓ *Se han sintetizado y caracterizado, mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas, tres ligandos ansa-ciclopentadienilo con puentes $GeMe_2$.*
- ✓ *Se han sintetizado tres familias de compuestos pertenecientes a distintos grupos puntuales, C_s , C_{2v} y C_1 , y se han caracterizado espectroscópicamente y mediante análisis elemental.*
- ✓ *Se han determinado las estructuras moleculares de los complejos ansa metallocenos (34) y (35), pertenecientes al grupo puntual C_s , y (38), correspondiente al grupo C_{2v} , por difracción de rayos X. Dicho estudio revela la existencia de un entorno tetraédrico alrededor del metal y una coordinación η^5 de los ligandos Cp con el átomo metálico.*
- ✓ *Se han realizado ensayos de polimerización, para la obtención de polietileno y polipropileno, para los complejos de simetría C_s , C_{2v} y C_1 . Se han determinado las actividades de los catalizadores, pesos moleculares, distribución de pesos moleculares y puntos de fusión de los polímeros, intentando relacionar dichos datos con la influencia de la simetría sobre la estereorregularidad del polipropileno obtenido.*

Procedimiento Experimental

A. PREPARACIÓN DE LOS DERIVADOS $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (32), $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$ (36) y $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (40)

1. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (32)

A una disolución de “[Li(C₅HMe₄)]” (0.74g, 5.76 mmol) en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , GeMe₂Cl₂ (1.00 g, 5.76 mmol) disuelto en THF (50 ml) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color amarillo que corresponde a $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}]$ (1.89 g, 95%).

Posteriormente, a una disolución de “[Li(C₅H₅)]” (0.42 g, 5.78 mmol) en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}]$ (1.50 g, 5.78 mmol) disuelto en THF (50 ml) dejándose en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color amarillo que se caracteriza como (32) (1.60 g, 96%).

2. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$ (36)

A una disolución de “[Li(C₅Me₄H)]” (1.48 g, 11.52 mmol), sintetizado como se ha descrito para el derivado (32), en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , GeMe₂Cl₂ (1.00 g, 5.76 mmol) disuelto en THF (50 ml) dejándose la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color amarillo que se caracteriza como (36) (1.66 g, 95%).

3. Preparación de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (40)

A una disolución de “[Na(C₅H₄Me)]” (0.59 g, 5.78 mmol) en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}]$, sintetizado como se ha descrito para el derivado (32), (1.50 g, 5.78 mmol) disuelto en THF (50ml) dejando la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación a vacío y se adiciona hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a presión reducida para dar lugar a un aceite de color amarillo que se caracteriza como (40) (1.66 g, 95%).

B. PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (33-35), (37-39) y (41-43)

1. Preparación de $[\text{Ti}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ (33)

A una disolución de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (1.60 g, 5.54 mmol) en Et₂O (100 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , ⁿBuLi (1.60 M en hexano) (6.90 ml, 11.08 mmol) dejándose en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[Li₂{(Me₂Ge(C₅Me₄)(C₅H₄))}]”.

Posteriormente, se añade THF (100 ml) a una mezcla sólida de TiCl₄(THF)₂ (1.20 g, 3.59 mmol) y “[Li₂{(Me₂Ge(C₅Me₄)(C₅H₄))}]” (1.08 g, 3.59 mmol); la disolución amarilla resultante se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto deseado del LiCl formado mediante la adición de tolueno y su posterior filtrado. El filtrado se concentra (10 ml) y se enfría a -30°C , obteniéndose un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (33) (0.67 g, 46%).

2. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ (34)

La síntesis del compuesto (34) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (33), utilizando como reactivos ZrCl_4 (1.00 g, 4.29 mmol) y “[$\text{Li}_2\{(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\}$]” (1.29 g, 4.29 mmol). Se obtiene un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (34) (0.79 g, 41%).

3. Preparación de $[\text{Hf}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ (35)

La síntesis del compuesto (35) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (33), utilizando como reactivos HfCl_4 (1.50 g, 4.68 mmol) y “[$\text{Li}_2\{(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\}$]” (1.41 g, 4.68 mmol). Se obtiene un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (35) (0.93 g, 37%).

4. Preparación de $[\text{Ti}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$ (37)

A una disolución de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2]$ (2.50 g, 7.24 mmol) en Et_2O (100 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $^n\text{BuLi}$ (1.6 M en hexano) (9.10 ml, 14.48 mmol) dejándose la mezcla de reacción en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}$]”.

Posteriormente, se añade THF (100ml) a una mezcla sólida de $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (1.10 g, 3.29 mmol) y “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}$]” (1.18 g, 3.29 mmol); la disolución amarilla resultante se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto deseado del LiCl formado mediante la adición de tolueno y su posterior filtrado. El filtrado se concentra (10 ml) y se enfría a -30°C , obteniéndose un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (37) (0.79 g, 52%).

5. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$ (38)

La síntesis del compuesto (38) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (37), utilizando como reactivos ZrCl_4 (1.25 g, 5.36 mmol) y “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}$]” (1.91 g, 5.36 mmol). Se obtiene un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (38) (1.03 g, 38%).

6. Preparación de $[\text{Hf}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$ (39)

La síntesis del compuesto (39) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (37), utilizando como reactivos HfCl_4 (1.26 g, 3.92 mmol) y “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}$]” (1.40 g, 3.92 mmol). Se obtiene un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (39) (0.79 g, 41%).

7. Preparación de $[\text{Ti}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$ (41)

A una disolución de [$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})$] (1.66 g, 5.48 mmol) en Et_2O (100 ml) se añade, gota a gota y a -78°C , $^n\text{BuLi}$ (1.60 M en hexano) (6.80 ml, 10.96 mmol) dejándose en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se lava con hexano (2 X 50 ml), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento correspondiente a “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})\}$]”.

Posteriormente, se añade THF (100 ml) a una mezcla sólida de $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (1.50 g, 4.49 mmol) y “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})\}$]” (1.41 g, 4.49 mmol); la disolución amarilla resultante se deja en agitación durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto deseado del LiCl formado mediante la adición de tolueno y su posterior filtrado. El filtrado se concentra (10 ml) y se enfría a -30°C , obteniéndose un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (41) (0.87 g, 46%).

8. Preparación de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$ (42)

La síntesis del compuesto (42) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (41), utilizando como reactivos ZrCl_4 (1.00 g, 4.29 mmol) y “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})\}$]” (1.36 g, 4.29 mmol). Se obtiene un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (42) (0.78 g, 39 %).

9. Preparación de $[\text{Hf}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$ (43)

La síntesis del compuesto (43) se llevó a cabo de idéntica manera a la descrita para el compuesto (42), utilizando como reactivos HfCl_4 (1.40 g, 4.37 mmol) y “[$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})\}$]” (1.38 g, 4.37 mmol). Se obtiene un sólido blanco cristalino que se caracteriza como (43) (0.96 g, 40%).

C. ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN

1. Polimerización de etileno

En un Schlenk de 1 litro de capacidad, se mezclan 6 μmol del complejo, 2 ml de MAO (10% en tolueno) y 150 ml tolueno, que se dejan en agitación durante 10 minutos. La presión de N_2 es eliminada a vacío, se aplica una presión de etileno de 1.5 bares y se deja agitando durante 30 minutos. Se elimina la presión de etileno y el exceso de MAO se destruye por adición de una mezcla de metanol-HCl (90:10). El polímero formado es aislado por filtración, lavado con metanol y secado a vacío a 60°C durante 12 horas.

2. Polimerización de propileno

En un Schlenk de 1 litro de capacidad, se mezclan 6 μ mol del complejo, 2 ml de MAO (10% en tolueno) y 150 ml tolueno, que se dejan en agitación durante 10 minutos. La presión de N₂ es eliminada a vacío, se aplica una presión de propileno de 2 bares y se deja agitando durante 30 minutos. Se elimina la presión de propileno y el exceso de MAO se destruye por adición de una mezcla de metanol-HCl (90:10). El polímero formado es aislado por filtración, lavado con metanol y secado a vacío a 60°C durante 12 horas.

Bibliografía

1. a) Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Orive, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M. ; Villaseñor, E.; *Organometallics*, **2001**, 20, 71. b) Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; Villaseñor, E.; *Organometallics*, **2002**, 21, 2460. c) Antiñolo, A.; Fajardo, M.; Gómez-Ruiz, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 11. d) Antiñolo, A.; Fajardo, M.; Gómez-Ruiz, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; *Organometallics*, **2004**, 23, 4062. e) Antiñolo, A.; Fernández-Galán, R.; Otero, A.; Prashar, S.; Rivilla, I.; Rodríguez, A. M.; Maestro, M.A.; *Organometallics*, **2004**, 23, 5108.
2. Schumann, H.; Esser, L.; Loebel, J. ; Dietrich, A.; *Organometallics*, **1991**, 10, 2585.
3. Chen, Y-C.; Rausch, D.; Chien, C.W.; *Organometallics*, **1994**, 13, 748.
4. a) Xu, S.; Dai, X. Wang, B.; Zhou, X. ; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 262. b) Tian, G.; Wang, B.; Dai, X.; Xu, S.; Zhou, X.; Sun, J.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 145.
5. Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M.; Villaseñor, E.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 129.
6. Oonishi, M.; Suda, M.; Oota, T.; *Chem. Abstr.* **1995**, 123, 144964.
7. a) Ewen, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355. b) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 625.
8. Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.; Wild, F.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24 507.
9. Ewen, J. A.; *J. Mol. Catal. A.* **1998**, 128, 103.
10. Green, J. C.; Green, M.L.H.; Prout, C.K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 421.

Anexos

***Metodología general
de trabajo***

1. METODOLOGÍA DE TRABAJO

Todas las reacciones descritas en esta memoria se han realizado bajo atmósfera inerte, con nitrógeno tipo N-50, suministrado por Air Liquid ($O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 2$ ppm, $CO/CO_2 < 0.5$ ppm), utilizando técnicas de Schlenk y una caja seca modelo MBRAUN, debido a la gran inestabilidad frente al aire de reactivos y productos.

Los disolventes utilizados fueron suministrados por SDS, purificándose y secándose por métodos tradicionales descritos en la bibliografía (Perrin, D. D.; Amarego, W. L.; Perrin, D. R.; *Purification of Laboratory Chemicals* 2ª Edición Pergamon Press Ltd. Oxford, 1980). Se recogieron en Schlenks que poseen un cierre hermético de teflón, tipo Young, sobre tamiz molecular, previamente activado mediante calentamiento en vacío a 200°C durante dos horas.

Los disolventes deuterados utilizados para la realización de los espectros de resonancia magnética nuclear fueron suministrados por SDS.

2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

➤ Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en cuatro espectrómetros:

- VARIAN UNITY FT-300 (300 MHz para 1H y 75 MHz para ^{13}C -RMN)
- VARIAN GEMINY FT-200 (200 MHz para 1H y 50 MHz para ^{13}C -RMN)
- VARIAN GEMINY FT-400 (400 MHz para 1H y 100 MHz para ^{13}C -RMN)
- VARIAN INOVA FT-500 (500 MHz para 1H y 125 MHz para ^{13}C -RMN)

➤ Espectroscopía Uv/Vis

Los espectros de absorción fueron realizados usando un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2501-PC.

➤ **Espectroscopía FT-IR**

Los espectros de infrarrojo fueron realizados en un espectrofotómetro Nicolet Magna 550-FT con estación de datos computerizada.

➤ **Espectrometría de Masas**

Los datos espectrométricos fueron obtenidos en un espectrómetro Hewlett-Packard 5988 de la Universidad de Zaragoza-CSIC, mediante la técnica de impacto electrónico.

➤ **Difracción de Rayos-X**

Las determinaciones de las estructuras cristalinas fueron realizadas por la Doctora María Isabel López Solera y por la Doctora Ana María Rodríguez, operando sobre monocristales montados en capilares y sellados en atmósfera de nitrógeno. Se utilizó un difractómetro automático modelo NONIUS-MACH3.

➤ **Análisis elemental C/H**

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos descritos, se realizó en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid.

➤ **Análisis de circonio**

Los contenidos en Zr de los catalizadores soportados fueron determinados por Mycroanalytisches Labor Pascher (Remagen-Bandorf, Alemania), mediante técnicas de Absorción Atómica.

➤ **Medidas de puntos de fusión**

La medida de los puntos de fusión ha sido realizada usando un aparato Gallenkamp m.p.

➤ **Análisis de polímeros**

Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares de los polímeros obtenidos en el capítulo 3 han sido realizados en el Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS) mediante GPC.

3. PRODUCTOS DE PARTIDA

Los productos de partida utilizados se encuentran en la siguiente tabla junto a las casas comerciales suministradoras.

Reactivo	Referencia
$^n\text{BuLi}$	Aldrich
GeMe_2Cl_2	Aldrich
$\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_4$	Aldrich
$\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$	Aldrich
$\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Me})$	Aldrich
ZrCl_4 y $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$	Aldrich
$\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$	Aldrich
$\text{Zr}(\text{Ind})_2\text{Cl}_2$	Strem
HfCl_4	Aldrich
Indeno	Aldrich
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	Aldrich
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Aldrich
CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Aldrich
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	Janssen Chimica
SiMe_2Cl_2	Aldrich
MeMgBr	Aldrich
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	Aldrich
MAO	Crompton
Etileno	Air Liquide
Propileno	Air Liquide
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{Cl}]$	Aldrich
Cp_2ZrCl_2	Aldrich

Datos de Análisis Elemental

CAPÍTULO 1

Complejo	Color	Rdto %	Teórico		Experimental	
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₃ (6)	Naranja	15	%C	55.44	%C	55.63
			%H	4.65	%H	4.78
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₃ (7)	Naranja	30	%C	57.12	%C	56.88
			%H	5.19	%H	5.25
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₂ CH ₃ (8)	Naranja	26	%C	58.62	%C	58.71
			%H	5.68	%H	5.69
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (9)	Naranja	35	%C	59.97	%C	60.21
			%H	6.11	%H	6.29
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ R=CH ₂ C ₆ H ₅ (10)	Naranja	40	%C	64.94	%C	65.02
			%H	4.81	%H	4.91
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\})(\text{CH}_3)_2]$ R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (11)	Amarillo	42	%C	69.30	%C	69.52
			%H	7.75	%H	7.80
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)_2\})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ R=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (12)	Amarillo	55	%C	75.05	%C	75.15
			%H	7.20	%H	7.28

CAPÍTULO 2

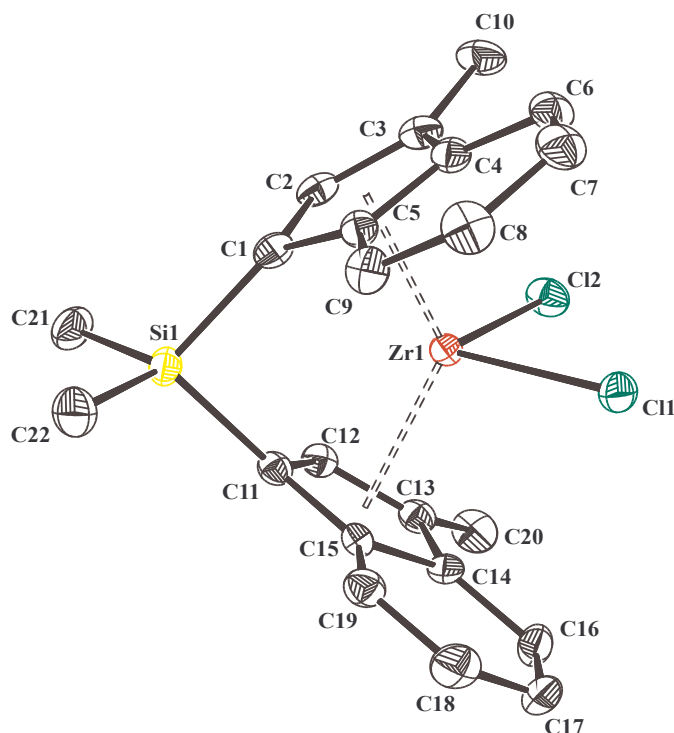
Complejo	Color	Rdto %	Teórico		Experimental	
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (24)	Naranja	30	%C	54.20	%C	54.35
			%H	6.54	%H	6.60
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (25)	Amarillo	30	%C	55.86	%C	55.61
			%H	7.07	%H	7.10
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (26)	Amarillo	26	%C	59.77	%C	59.51
			%H	6.02	%H	5.95
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (27)	Amarillo	23	%C	55.84	%C	55.92
			%H	5.71	%H	5.78
$\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (28)	Amarillo	20	%C	53.39	%C	53.22
			%H	6.55	%H	6.62
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{Cl}]$ (29)	Amarillo	29	%C	58.01	%C	58.31
			%H	6.14	%H	6.22
$\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{(CH}_3)_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ (30)	Amarillo	87	%C	63.52	%C	63.68
			%H	8.60	%H	8.74
$[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{CH}_3]$ (31)	Amarillo	83	%C	63.24	%C	63.34
			%H	7.08	%H	7.19

CAPÍTULO 3

Complejo	Color	Rdto %	Teórico		Experimental	
[Ti{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄)(η ⁵ -C ₅ H ₄)}Cl ₂] (33)	Blanco	52	%C %H	47.36 5.47	%C %H	47.17 5.40
[Zr{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄)(η ⁵ -C ₅ H ₄)}Cl ₂] (34)	Blanco	38	%C %H	42.79 4.94	%C %H	42.55 4.84
[Hf{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄)(η ⁵ -C ₅ H ₄)}Cl ₂] (35)	Blanco	41	%C %H	35.83 4.13	%C %H	35.70 4.09
[Ti{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (37)	Blanco	46	%C %H	52.01 6.55	%C %H	51.88 6.48
[Zr{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (38)	Blanco	41	%C %H	47.55 5.99	%C %H	47.44 5.93
[Hf{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄) ₂ }Cl ₂] (39)	Blanco	37	%C %H	40.55 5.10	%C %H	40.46 5.09
[Ti{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄)(η ⁵ -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (41)	Blanco	46	%C %H	48.64 5.76	%C %H	48.47 5.70
[Zr{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄)(η ⁵ -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (42)	Blanco	39	%C %H	44.09 5.22	%C %H	43.90 5.15
[Hf{Me ₂ Ge(η ⁵ -C ₅ Me ₄)(η ⁵ -C ₅ H ₃ Me)}Cl ₂] (43)	Blanco	40	%C %H	37.10 4.40	%C %H	36.89 4.33

***Datos cristalográficos y de
refinamiento***

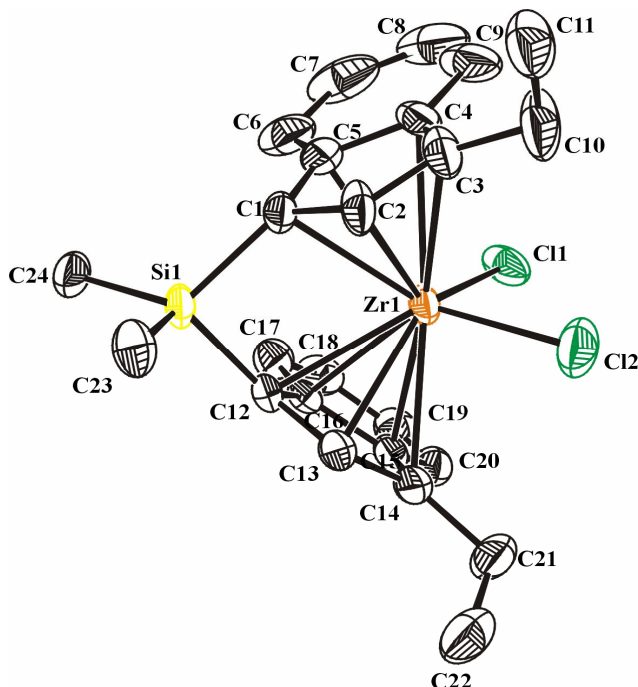
**1. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de Meso-
[Zr{Me₂Si(3-R-(η^5 -C₉H₅))₂}Cl₂] R=CH₃**



Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₄ Cl ₄ SiZr
Peso molecular	561.53
Temperatura (K)	293 (2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclínico, P $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9.994 (5)
<i>b</i> (Å)	10.430 (8)
<i>c</i> (Å)	12.264 (5)
α (°)	86.23 (4)
β (°)	70.28 (4)
γ (°)	78.74 (6)
Volumen (Å ³)	1180.2 (12)
Z, Densidad calculada (g/cm ⁻³)	2, 1.580
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	0.978
Max./min transmisión	0.467/1.000
<i>F</i> (000)	568
Límite de índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	5894/5638 [R _{int} =0.0497]
Datos/restricciones/parámetros	5638/0/262
Índices de acuerdo finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ =0.0636, wR ₂ =0.1505
Restos de densidad electrónica (e.Å ⁻³)	1.080, -1.391

Distancia de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1) Zr(1)-Cent(2) av Zr(1)-C(Cent(1)) av Zr(1)-C(Cent(2)) Zr(1)-Cl(1) Zr(1)-Cl(2)	2.246(1) 2.252(1) 2.550(5) 2.557(5) 2.408(2) 2.437(2)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-Zr-Cent(2) Si (1)-C(1)-Cent(1) Si(1)-C(11)-Cent(2) Cl(1)-Zr-Cent(1) Cl(1)-Zr-Cent(2) Cl(2)-Zr-Cent(1) Cl(2)-Zr-Cent(2)	128.82(3) 163.6(4) 163.6(4) 106.76(5) 106.65(5) 106.39(6) 106.98(5)

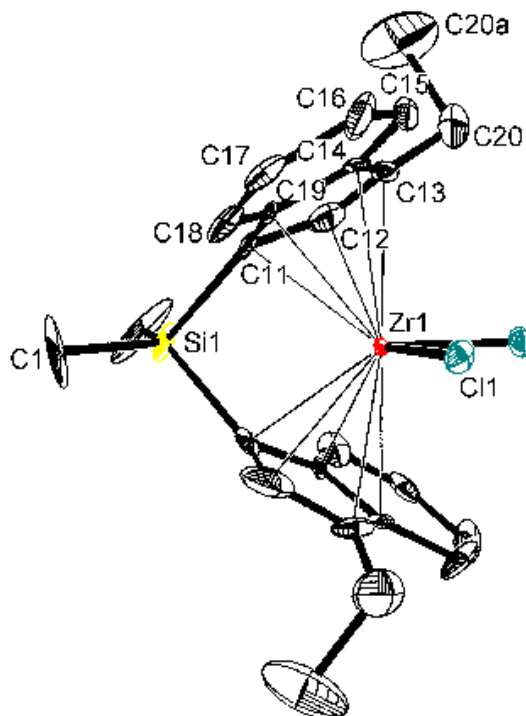
2. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de Meso-
 $[Zr\{Me_2Si(3-R-(\eta^5-C_9H_5))_2\}Cl_2]$ $R=CH_2CH_3$



Fórmula empírica	$C_{24}H_{26}Cl_2SiZr$
Peso molecular	504.68
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclinico, $P\bar{1}$
a (Å)	12.925(4)
b (Å)	13.069(3)
c (Å)	14.819(3)
α (°)	106.830(10)
β (°)	103.69 (2)
γ (°)	99.11 (2)
Volumen (Å ³)	2257.6(10)
Z, Densidad calculada (g/cm ⁻³)	4, 1.485
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	0.785
$F(000)$	1032
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.2 x 0.2
Límite de índices	$-17 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 19$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	11228/10812 [Rint=0.0351]
Datos/restricciones/parámetros	10812/0/505
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0624, wR_2=0.1349$
Restos de densidad electrónica (e.Å ⁻³)	0.755, -0.685

Distancia de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1) Zr(1)-Cent(2) av Zr(1)-C(Cent(1)) av Zr(1)-C(Cent(2)) Zr(1)-Cl(1) Zr(1)-Cl(2)	2.248(3) 2.248(1) 2.562(6) 2.552(6) 2.393(2) 2.422(2)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-Zr-Cent(2) Si (1)-C(1)-Cent(1) Si(1)-C(12)-Cent(2) Cl(1)-Zr-Cent(1) Cl(1)-Zr-Cent(2) Cl(2)-Zr-Cent(1) Cl(2)-Zr-Cent(2)	128.74(3) 163.6(4) 163.5(3) 107.43(5) 106.77(5) 106.06(6) 106.22(6)

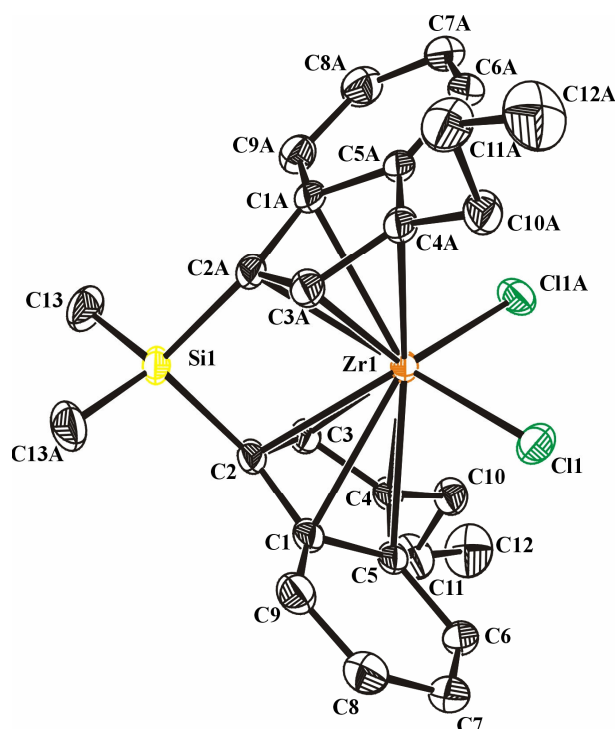
3. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de *Rac*-
 $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$



Fórmula empírica	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{SiZr}$
Peso molecular	504.68
Temperatura (K)	153(2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclínico, P_2/c
a (Å)	17.607(1)
b (Å)	12.489(1)
c (Å)	10.756(1)
α (°)	90
β (°)	90.48(1)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2365.1(3)
Z , Densidad calculada (g/cm ⁻³)	4, 1.479
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	0.755
$F(000)$	1088
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.4 x 0.3
Límite de índices	$0 \leq h \leq 20, -14 \leq k \leq 0, -12 \leq l \leq 12$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	4849/4170 [Rint=0.2834]
Datos/restricciones/parámetros	4849/0/58
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.2019, wR_2=0.4921$
Coefficiente de extinción	0.06(1)
Restos de densidad electrónica (e.Å ⁻³)	3.896, -2.753

Distancia de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1) av Zr(1)-C(Cent(1)) Zr(1)-Cl(1)	2.327 2.535 2.427(7)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-Zr-Cent(2) Si(1)-C(11)-Cent(2) Cl(1)-Zr-Cent(1) Cl(1)-Zr-Cl(1a)	152.5 162.9 99.4 96.4(3)

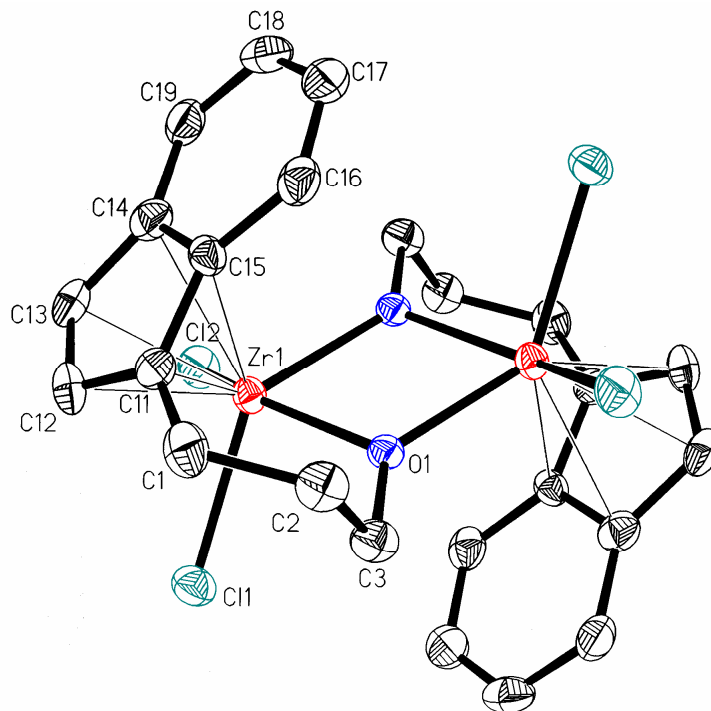
4. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de *Rac*-
 $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-R-(}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5)\text{)}_2\}\text{Cl}_2]$ $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



Fórmula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{SiZr} \times 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$
Peso molecular	578.78
Temperatura (K)	250(2) K
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclínico, P_2/c
a (Å)	11.062(4)
b (Å)	12.206(4)
c (Å)	11.311(3)
α (°)	90
β (°)	91.59(3)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1526.7(8)
Z, Densidad calculada (g/cm ³)	2, 1.259
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	0.589
$F(000)$	598
Dimensiones del cristal (mm)	0.4 x 0.3 x 0.2
Límite de índices	$-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 14$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	3674 / [R(int) = 0.0168]
Datos/restricciones/parámetros	3674 / 0 / 161
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1478
Restos de densidad electrónica (e.Å ⁻³)	1.280, -0.415

Distancia de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1) Zr(1)-Cent(1A) av Zr(1)-C(Cent(1)) av Zr(1)-C(Cent(1A)) Zr(1)-Cl(1) Zr(1)-Cl(1A)	2.249(6) 2.249(6) 2.549(3) 2.549(3) 2.413(1) 2.413(1)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-Zr-Cent(1A) Si (1)-C(2)-Cent(1) Si(1A)-C(2A)-Cent(1A) Cl(1)-Zr-Cent(1) Cl(1)-Zr-Cent(1A) Cl(1A)-Zr-Cent(1) Cl(1A)-Zr-Cent(1A)	128.82 163.8(2) 163.8(2) 106.76(3) 106.82(2) 106.82(2) 106.76(3)

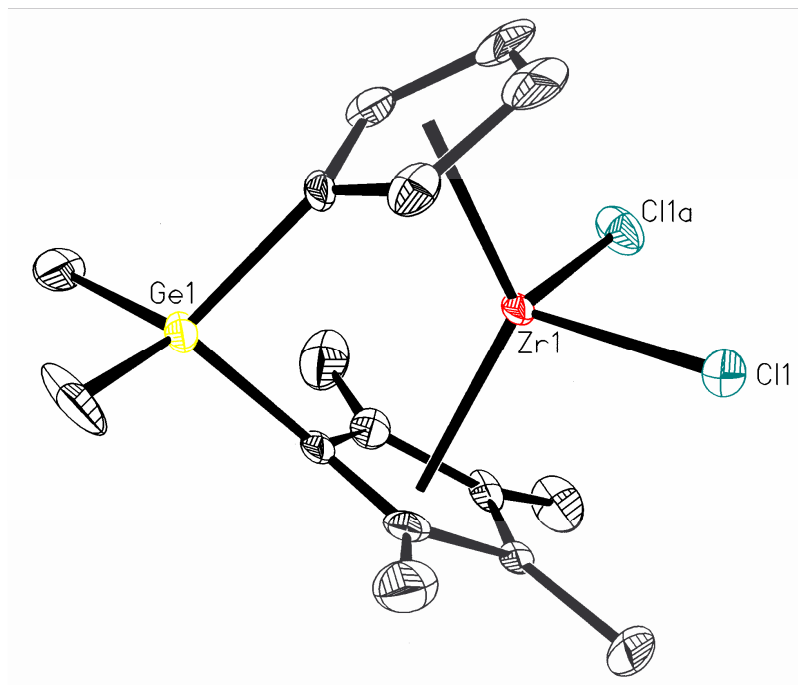
5. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de $[\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2)_3\text{O})\text{Cl}_2]_2$



Fórmula empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OZr}$
Peso molecular	334.34
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Ortorrómbico, P_{bca}
a (Å)	12.2690(10)
b (Å)	13.4540(10)
c (Å)	14.4320(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2382.2(3)
Z, Densidad calculada (g/cm ⁻³)	8, 1.864
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	1.345
$F(000)$	1328
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.2 x 0.1
Límite de índices	$0 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 17$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	2096/2095 [Rint=0.0225]
Datos/restricciones/parámetros	2095/0/145
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0522, wR_2=0.1015$
Restos de densidad electrónica (e.Å ⁻³)	0.509, -0.502

Distancias de enlace (Å)	Zr(1)-Cent(1) av Zr(1)-C(Cent(1)) Zr(1)-Cl(1) Zr(1)-Cl(2) Zr(1)-O(1)	2.188 2.486(9) 2.415(2) 2.447(2) 2.131(5)
Ángulos de enlace (°)	Cl(1)-Zr(1)-Cent(1) Cl(2)-Zr(1)-Cent(1) O(1)-Zr(1)-Cl(1) O(1)-Zr(1)-Cent(1) O(1)-Zr(1)-Cl(2) O(1)-Zr(1)-O(1a)	109.0 109.7 88.13(15) 105.2 143.8(2) 70.1(2)

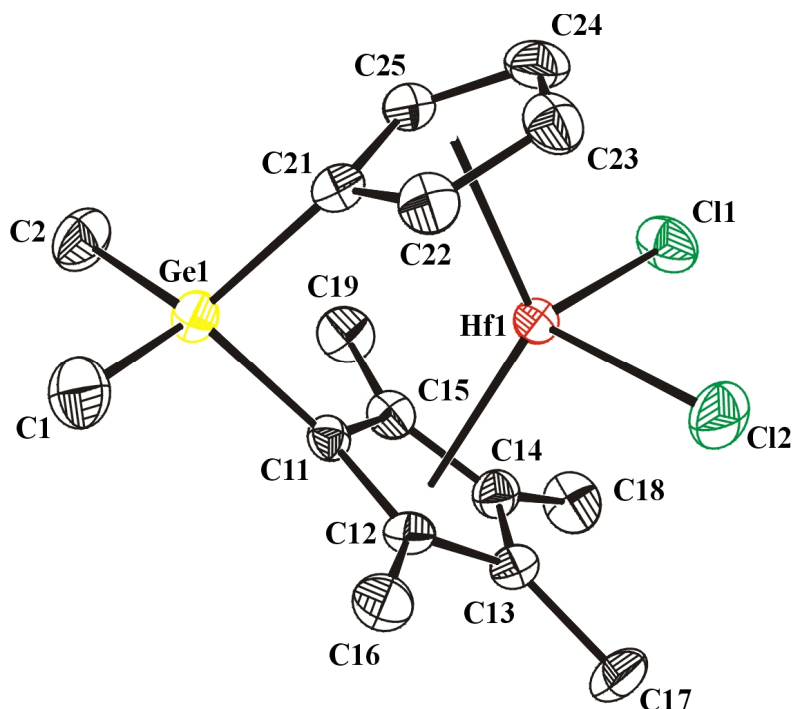
6. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de
 $[Zr\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$



Fórmula empírica	$C_{16}H_{22}Cl_2GeZr$
Peso molecular	449.05
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Ortorrómbico, P_{nma}
a (Å)	10.6060(10)
b (Å)	13.8710(10)
c (Å)	12.5850(10)
Volumen (Å ³)	1851.5(3)
Z, Densidad calculada (g/cm ³)	4, 1611
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	2.464
Max./min transmisión	
$F(000)$	896
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.3 x 0.4
Límite de índices	$0 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 16$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	2229/1205 [Rint=0.1455]
Datos/restricciones/parámetros	1205/0/97
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0746, wR_2=0.1663$
Restos de densidad electrónica (e.Å ⁻³)	0.720, -0.367

Distancias de enlace (Å)	M(1)-Cent(1)	2.217
	M(1)-Cent(2)	2.213
	av M(1)-C(Cent(1))	2.50
	av M(1)-C(Cent(2))	2.51
	M(1)-Cl(1)	2.404(9)
	M(1)-Cl(2)	
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-M-Cent(2)	127.5
	Ge(1)-C(11)-Cent(1)	164.9
	Ge(1)-C(21)-Cent(2)	163.8
	C(11)-Ge(1)-C(21)	91.01(3)
	Cl(1)-M(1)-Cent(1)	107.8
	Cl(1)-M(1)-Cent(2)	105.5
	Cl(2)-M(1)-Cent(1)	
	Cl(2)-M(1)-Cent(2)	
	Cl(1)-M(1)-Cl(2)	99.3(5)

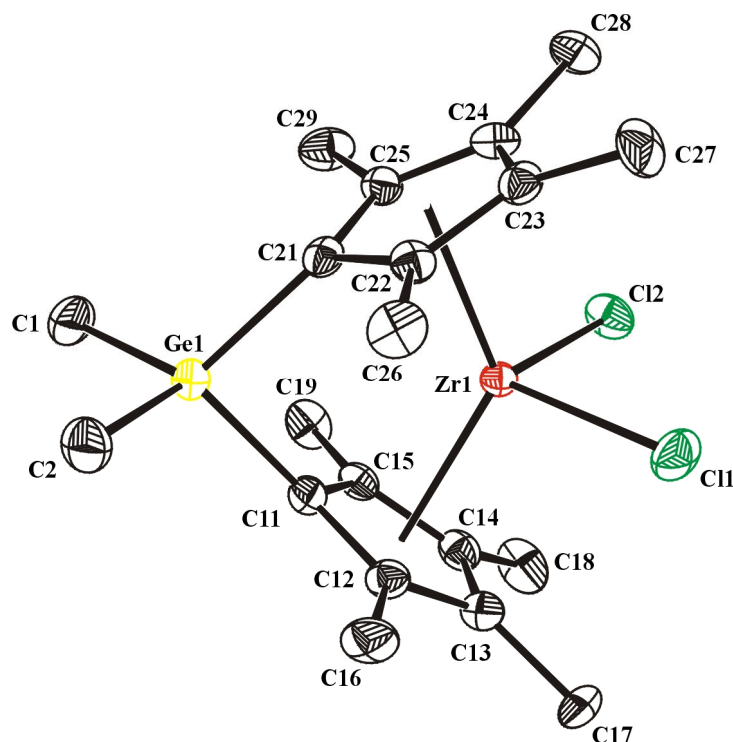
7. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$



Fórmula empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{GeHf}$
Peso molecular	536.32
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$
a (Å)	8.928(2)
b (Å)	9.118(3)
c (Å)	12.059(3)
α (°)	86.28(3)
β (°)	77.27(2)
γ (°)	64.37(3)
Volumen (Å ³)	862.8(4)
Z, Densidad calculada (g/cm ⁻³)	2, 2.064
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	80.51
Max./min transmisión	0.309/1.000
$F(000)$	512
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.2 x 0.1
Límite de índices	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 15$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	4343/4148 [Rint=0.0271]
Datos/restricciones/parámetros	4148/0/185
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0410, wR_2=0.1115$
Restos de densidad electronica (e.Å ⁻³)	1.527, -1.167

Distancias de enlace (Å)	M(1)-Cent(1)	2.210
	M(1)-Cent(2)	2.293
	av M(1)-C(Cent(1))	2.515
	av M(1)-C(Cent(2))	2.495
	M(1)-Cl(1)	2.403(3)
	M(1)-Cl(2)	2.414(3)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-M-Cent(2)	127.74
	Ge(1)-C(11)-Cent(1)	164.38
	Ge(1)-C(21)-Cent(2)	161.56
	C(11)-Ge(1)-C(21)	91.2(3)
	Cl(1)-M(1)-Cent(1)	106.54
	Cl(1)-M(1)-Cent(2)	107.8
	Cl(2)-M(1)-Cent(1)	106.95
	Cl(2)-M(1)-Cent(2)	106.21
	Cl(1)-M(1)-Cl(2)	98.61(1)

8. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de
 $[Hf\{Me_2Ge(\eta^5-C_5Me_4)(\eta^5-C_5H_4)\}Cl_2]$



Fórmula empírica	$C_{20}H_{30}Cl_2GeZr$
Peso molecular	505.15
Temperatura (K)	250(2)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclinico, $P\bar{1}$
a (Å)	8.820(5)
b (Å)	9.070(2)
c (Å)	14.527(1)
α (°)	93.32(2)
β (°)	96.65(2)
γ (°)	115.44(3)
Volumen (Å ³)	1034.8(7)
Z, Densidad calculada (g/cm ⁻³)	2, 1.621
Coefficiente de absorción (cm ⁻¹)	22.14
Max./min transmisión	0.467/1.000
$F(000)$	512
Dimensiones del cristal (mm)	0.4 x 0.2 x 0.2
Límite de índices	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 19$
Número de reflexiones / Reflexiones independientes	4968/4968 [Rint=0.0479]
Datos/restricciones/parámetros	4968/0/217
Índices de acuerdo finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0517, wR_2=0.1505$
Restos de densidad electronica (e.Å ⁻³)	0.888, -0.939

Distancia de enlace (Å)	M(1)-Cent(1) M(1)-Cent(2) av M(1)-C(Cent(1)) av M(1)-C(Cent(2)) M(1)-Cl(1) M(1)-Cl(2)	2.240 2.229 2.547 2.59 2.437(2) 2.426(2)
Ángulos de enlace (°)	Cent(1)-M-Cent(2) Ge(1)-C(11)-Cent(1) Ge(1)-C(21)-Cent(2) C(11)-Ge(1)-C(21) Cl(1)-M(1)-Cent(1) Cl(1)-M(1)-Cent(2) Cl(2)-M(1)-Cent(1) Cl(2)-M(1)-Cent(2) Cl(1)-M(1)-Cl(2)	129.39 162.78 163.04 92.7(3) 105.95 105.96 106.28 106.67 98.3(5)

Conclusiones finales

CAPITULO 1

Se ha obtenido una serie de complejos ansa-bis-indenilo dicloruro de circonio, muy activos en polimerización catalítica de etileno, tras su activación con MAO, y que dan lugar a polímeros de bajo peso molecular, sin la necesidad de utilizar hidrógeno molecular para controlar dicho peso.

CAPÍTULO 2

Se han obtenido complejos metalloceno de circonio en los que se ha introducido una serie de sustituyentes que poseen grupos especiales, por los que la especie metalloceno puede ser anclada a superficies como la de la sílice. Se han conseguido catalizadores heterogeneizados más activos que los conseguidos con complejos que no presentan dichos grupos.

CAPÍTULO 3

Se ha obtenido una serie de complejos ansa metalloceno del grupo 4 con un tipo de puente novedoso, como es el germileno, y que pertenecen a distintos grupos puntuales de simetría. Mediante Difracción de Rayos X, se ha determinado que los ángulos y distancias de enlace de los compuestos (34), (35) y (38) son similares a la de sus análogos con puente silileno. Se ha estudiado su actividad en polimerización de etileno y propileno. Los complejos de circonio son más activos que los de titanio y estos más que los de hafnio. Por otro lado, los complejos de circonio presentan actividades similares a las de análogos con puentes silileno. Por último, se observa una relación entre la simetría de los complejos descritos y la tacticidad del polipropileno obtenido.

El trabajo recogido en esta Memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones y comunicaciones en congresos:

Publicaciones

- “Niobium, Titanium, Zirconium and Hafnium Complexes Incorporating Germanium Bridged ansa Ligands”. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 129.
- “Modified Silicas as Supports for Single-site Zirconocene Catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 220, 285.
- “Novel Indenyl Zirconium Complexes as Supported Catalysts in the Polymerization of Ethylene”. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* Enviado.
- “Catalysts Compositions for the Polymerization and Copolymerization of Alpha-Olefins”. **3.12.04. EP Patent 04380249.5.**

Congresos

- “Supported metallocene catalysts. When homogeneous becomes heterogeneous”. *ISHC13*. Tarragona, **2002**.
- “Synthesis, structure and catalytic activity of novel group 4 ansa-metallocene complexes”. *ISHC13*. Tarragona, **2002**.
- “Supported metallocenes in catalytic polymerization of ethylene”. *XXIX RSEQ*. Madrid, **2003**.
- “Derivados ansa-indenilciclopentadienilo de circonio funcionalizados”. *XIX Reunión GEQO*. Ciudad Real, **2004**.

Esta investigación forma parte del Proyecto “Síntesis y caracterización de nuevos derivados metaloceno”, financiado por REPSOL-YPF S.A.